



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

열가변형 적외선 차단 코팅에 이용하기 위한 VO_2
나노와이어의 합성 및 전기적/광학적 특성분석

Synthesis and properties of VO_2 nanowires for thermo-chromic
applications

2012 년 08 월

서울대학교 대학원

재료공학부

조 봉 현

열가변형 적외선 차단 코팅에 이용하기 위한 VO₂

나노와이어의 합성 및 전기적/광학적 특성분석

Synthesis and properties of VO₂ nanowires for thermo-chromic applications

지도교수 박 찬

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2012 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

조봉현

조봉현의 석사학위 논문을 인준함

2012 년 08 월

위 원 장: 유 상 임 (인)

부위원장: 박 찬 (인)

위 원: 김 미 영 (인)

초 록

Thermo-chromic smart window 는 외부의 온도에 따라 태양광을 선택적으로 차단하여 창호를 통한 에너지 손실을 줄일 수 있도록 고안된 Energy saving system 의 하나이다.

전이금속 산화물인 VO_2 (이산화바나듐)은 Thermo-chromic smart window 의 coating 재료로서 많은 연구가 이루어지고 있다. VO_2 는 상온과 가까운 68°C 에서 MIT transition(Metal-Insulating transition)이 일어나게 된다. MIT transition 이 일어나게 되면 VO_2 물질의 전기적, 광학적 성질이 급격하게 변화하는 현상을 수반하게 되며, 전기저항 및 적외선 투과도가 변화할 때, 가열 시와 냉각 시의 변화가 서로 다른 hysteresis loop 을 보인다.

VO_2 를 실생활에서 thermo-chromic smart window 에 사용하기 위해서는 VO_2 재료가 가시광선 영역에서 50%-60%정도의 높은 투과도를 확보해야 하고, 특히 phase transition 이 일어나는 온도(T_c)가 실생활에 사용가능한 상온영역의 온도 범위까지 낮춰져야 한다. 또한 이를 상용화 하기 위해, 저비용, 고효율, 대면적의 thermo-chromic coating 이 가능해야 한다. 이와 관련하여 최근에는 나노구조 재료를 포함하는 thermo-chromic coating 에 대한 연구 및 나노 VO_2 재료 자체의 특성에 대한 연구가 활발히 진행이 되고 있다.

본 연구에서는 비용이 저렴하면서도 대량생산에 용이한 수열합성법을 이용하여 VO₂ 나노와이어를 합성하였다. 합성 온도 및 시간을 달리하여 다른 크기를 가지는 VO₂ 나노 와이어를 제조하였고, thermal treatment 를 통해 VO₂ monoclinic phase 를 가지는 VO₂ 나노와이어를 얻었다.

나노와이어의 굵기에 따라 T_c(상전이온도)가 달라지는지 화학적, 전기적, 광학적 방법으로 측정하여 확인하고자 하였다. 상전이 온도는 기존의 파우더 및 벌크 재료에서 보고된 T_c 와 거의 같다는 것을 확인하였으며, 상전이 온도가 나노와이어의 굵기변화에 관계없이 일정하다는 것을 확인하였다. 나노와이어를 Air gun Spray 법을 이용하여 fused silica 기판위에 도포시키는 실험을 진행하였으며, 폴리머와 VO₂ 나노와이어를 섞은 졸을 제조 하여 spin-coating 방법을 통해 기능성 코팅을 얻고자 하였다. 이를 통해 thermo-chromic coating 으로서 활용하기 위한 특성연구를 진행하였다.

키워드 : Thermo-chromic , VO₂, Nanowire, Transition temperature, hydrothermal.

학번 : 2010-20633

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	
2-1. Thermo-chromism	5
2-2. Thermo-chromic coating	6
2-2-(1) Thermo-chromic smart window	6
2-2-(2) VO_2 의 특성	10
2-2-(2) 가. VO_2 의 동질 이상과 결정 구조	10
2-2-(2) 나. VO_2 의 Thermo-chromic 특성	13
2-3. 상전이 온도 제어	15
2-3-(1) 잔류응력의 영향	15
2-3-(2) 도핑(doping)의 영향	16
2-4. VO_2 나노재료 소개 및 1-D VO_2 의 연구	19
2-5. Hydrothermal method	22

2-6. 수열합성법을 이용하여 만든 $\text{VO}_2(\text{M})$ 나노와이어	26
2-7. VO_2 나노와이어의 상전이 거동	29
2-8. 1-D VO_2 재료의 크기에 따른 상전이온도(T_c)의 변화	33

3. 실험 방법

3-1. 공정 과정	37
3-2. $\text{VO}_2(\text{M})$ phase의 나노와이어 제조	40
3-3. VO_2 나노와이어 졸 제조 및 Air gun spray법을 이용한 분산실험	40
3-4. Poly Urethane을 이용한 VO_2 composite coating 실험	42
3-5. 샘플 측정	42

4. 실험 결과 및 토의

4-1. 나노와이어의 상 분석	43
4-2. $\text{VO}_2(\text{M})$ 상의 나노와이어를 얻기 위한 열처리조건	45
4-3. VO_2 나노와이어의 생성 메커니즘과 나노와이어의 굽기 조절.....	48
4-4. VO_2 나노와이어의 상전이 온도측정-DSC	52
4-5. VO_2 나노와이어 coating의 두께 분석	58
4-6. VO_2 나노와이어를 이용한 coating의 투과도 특성	61
4-7. VO_2 나노와이어의 전기적 특성	80
5. 결 론	83
6. Reference.....	86

서론

Thermo-chromic smart window는 외부의 온도에 따라 태양광을 선택적으로 차단하여 창호를 통한 에너지 손실을 줄일 수 있도록 고안된 energy saving system의 하나이다. 열을 수반하는 적외선의 투과도가 외부 온도에 따라 크게 변하는 물질을 thermo-chromic coating으로서 건축물 등의 창호에 사용하였을 때, 냉 난방비의 절감효과를 동시에 얻을 수 있어 에너지 관련 연구 분야에서 주목 받고 있다.

Thermo-chromic coating재료로서 VO_2 (이산화바나듐)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. VO_2 는 $\text{VO}_2(\text{M/R})$, $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$ 의 네 종류의 결정상을 형성하며^[1]. 이 중 $\text{VO}_2(\text{M/R})$ 상이 상온과 가까운 68°C 에서 상전이를 일으키는 물질로서 일반적으로 VO_2 라고 불린다. VO_2 의 상전이 현상은 전기저항 및 적외선 투과도가 급격하게 변하는 thermo-chromic 현상을 수반하며, 이러한 특성을 갖는 VO_2 는 optical switching/recording device, infrared sensor, varistor, un-cooled microbolometer등의 여러 분야에 사용되고 있다.^[20-22] 한편, VO_2 의 전기저항 및 적외선 투과도가 변화할 때, 가열 시와 냉각 시의 변화 그래프가 서로 다른 hysteresis loop을 가지며, 이러한 현상으로부터 가열 시와 냉각 시에 상전이 온도의 차이가 존재하게 된다.

상전이 온도를 낮추는 연구는 지금까지 원소도핑, 물질의 미세구조, 물질

내에 가해지는 stress 조절등 이와 관련하여 많은 연구들이 진행이 되었다. T_c 의 변화와 관련하여, VO_2 재료의 크기가 나노크기가 되었을 때, 재료의 크기가 작아질수록 transition 이 일어나는 온도가 떨어 진다는 연구들이 보고 되었으며, 특히 VO_2 재료의 나노크기로 작아지면 T_c 가 줄어들고 hysteresis loop width 가 늘어나는 size effect 에 대한 연구가 보고되었다.^[59] 하지만 VO_2 size effect 가 T_c 에 영향을 미치는지에 대하여 정확히 알려져 있지 않기 때문에 VO_2 재료에 크기에 따라 상전이 온도 변화가 달라지는지에 대한 연구가 필요한 상황이다.

대면적 coating 에 관련하여, 기존에 사용되는 대면적 coating 방법으로 sputtering 방법과 CVD 방법이 일반적으로 많이 쓰인다. 하지만 위 방법들을 이용하는 경우, 아주 제한된 산소 분압에서만 pure 한 M/R 상을 얻을 수 있으며, 대부분 다양한 동질이상의 바나듐 산화물들이 같이 생성된다. 때문에 최근에는 VO_2 (M/R)상만을 가지는 바나듐 나노구조재료를 포함하며, 저비용, 고효율의 대면적 증착에 용이한 solution 기반의 코팅 방법이 새롭게 대두되고 있다.

나노 VO_2 재료를 Thermo-chromic coating으로 응용하기 위해서 기능성박막의 제조 및 광학적 특성에 대한 체계적인 연구가 진행되어야 한다. 그러나 대부분 보고 되고 있는 VO_2 (M/R) 상의 나노재료들은 각각의 재료들이 thermo-chromic한 특성을 나타내었다고 보고하는 수준에 머물고 있다. 즉, 나노구조의 VO_2 를 포함한 졸의 농도와 코팅 두께에 따라

thermo-chromic coating의 전기저항 및 적외선 투과도가 어떻게 변하는지에 대한 연구가 필요하다. 또한 기능성 코팅이 포함하고 있는 VO_2 나노재료의 크기에 따라 상전이 거동이 어떻게 달라지는지에 대한 연구가 진행되어야 한다.

본 연구에서는 대량생산에 용이한 수열합성법을 이용하여 VO_2 나노와이어를 합성하였다. 합성 온도 및 시간을 달리하여 다른 크기를 가지는 VO_2 나노와이어를 제조하였고, 열처리를 통해 VO_2 monoclinic phase를 가지는 VO_2 나노와이어를 얻을 수 있었다.

FE-SEM을 통하여 나노와이어의 morphology를 확인하였고, X-ray Diffraction을 통해 phase를 확인하였다. VO_2 의 정확한 상전이 변화 및 VO_2 hydrate를 제거하기 위한 온도를 확인하기 위해 DSC 및 TGA를 이용하였다. VO_2 나노와이어의 저항을 측정하기 위해서 fused silica위에 나노와이어를 도포한 후, Hall measurement을 이용하여 I-V measurement를 시행하였다. UV-Vis-NIR spectroscopy를 이용하여 나노와이어 샘플들의 온도에 따른 광 투과도를 분석하였다.

본 연구에서는 VO_2 나노와이어가 굵기에 따라 광학적, 전기적으로 어떤 특성을 나타내는지 알아보았다. 나노와이어의 굵기에 따라 상전이온도 T_c 가 달라지는지 확인함으로써 실제 기능성 코팅의 T_c 제어를 할 수 있는지 알아 보고자 하였다. 또한 Air gun spray 방법과 spin coating

방법을 이용하여 나노와이어(나노로드)를 포함한 thermo-chromic coating을 제조하였고, 제조된 coating의 투과도 특성을 연구하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2-1. Thermo-chromism

온도 변화에 따라서 가시광선 또는 적외선 영역의 파장에서 광학적 특성이 변하는 현상을 thermo-chromism이라고 한다. 이러한 thermo-chromism을 보이는 물질로서, 대표적으로 TLC (thermotropic liquid crystal) [그림2-1] 과 leuco dye [그림2-2]가 실생활에 널리 사용되고 있다. TLC와 leuco dye는 온도에 따라서 색이 변하는 특성을 이용한 것으로, TLC는 Display의 용도로 주로 사용되며, leuco dye는 온도계나 생활용품 등에 많이 사용되고 있다. 적외선 파장에 대한 물질의 thermo-chromism특성을 이용한 분야에는 대표적으로 thermo-chromic smart window가 있으며, energy saving system중의 하나로서 많은 연구가 진행되고 있다.



[그림 2-1] Thermotropic liquid crystal



[그림2-2] Lueco dye

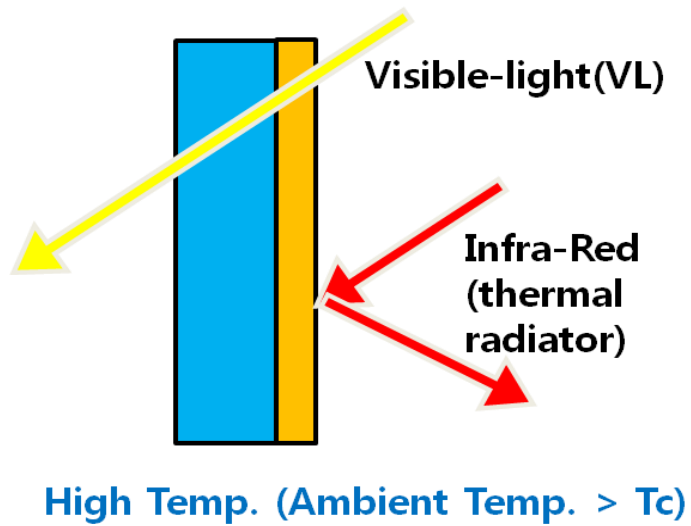
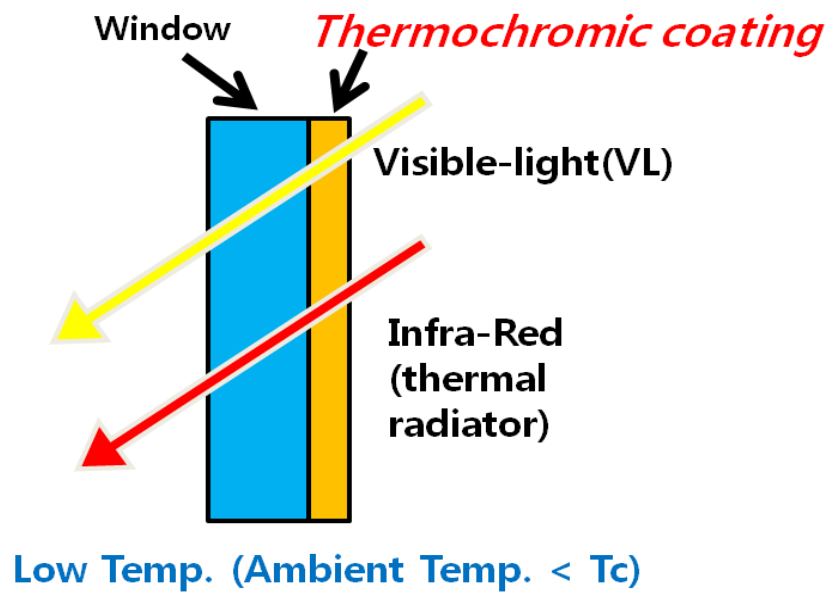
2-2. Thermo-chromic coating

2-2-(1) Thermo-chromic smart window

Thermo-chromic smart window는 열을 수반하는 적외선을 선택적으로 차단하거나 투과시킬 수 있는 얇은 층인 thermo-chromic coating을 창호에 적용하여 창호를 통한 열손실을 줄임과 동시에 건물 내부의 냉·난방비를 절감할 수 있는 system이다^[16]. [그림2-3] 산업적으로 활성화 되어 현재 실생활에서 널리 보급되어 사용되고 있는 low-e 유리의 경우, 창호 외면에 얇은 은(silver) 코팅을 적용하여 적외선을 차단하는 기능만을 갖게 한 system이지만, thermo-chromic smart window는 창호에 thermo-chromic coating을 사용하여 외부온도에 따라 적외선을 차단 또는 투과시키는 기능을 가지기 때문에 에너지 효율 향상을 위한 system으로서 주목 받고 있다.

Thermo-chromic coating으로 사용되기 위한 물질은 기본적으로 열을 수반하는 적외선의 투과도가 상온 부근에서 급격하게 변하는 특성을 가질 필요가 있다. 상전이를 통한 thermo-chromic 특성을 보이는 물질은 VO_2 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , VO 등이 있으며 [표2-1]은 각각의 물질 특성 중 전기전도도 변화와 상전이 온도 대해 정리한 것이다. 상전이를 통하여 thermo-chromic 특성이 가장 크게 변하는 물질은 V_2O_3 , VO 등이지만, 상전이

온도가 상온에 비해 너무 낮기 때문에 상전이 온도를 상온 근처로 제어하기가 쉽지 않다. 상전이 온도의 제어가 용이하고 적절한 thermo-chromic 특성을 갖는 물질로서 VO_2 가 적합하다고 볼 수 있다.



[그림 2-3] Thermo-chromic coating의 기능

	Electrical conductivity change	Transition Temp.	Comments
VO ₂	2~3 order	~70℃	
Ti ₂ O ₃	~1 order (Smooth change)	~200℃	High Transition Temp.
V ₂ O ₃	5 order	-110℃	Unstable in air (oxidation), Low Transition Temp.
VO	5 order	-150℃	

[표2-1] thermo-chromic 물질의 종류와 전기전도도 변화 및 상전이 온도

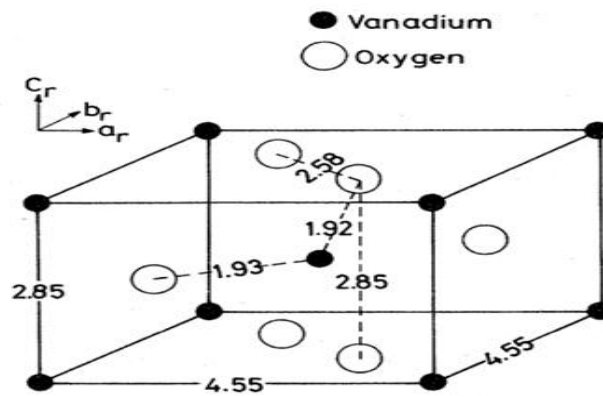
2-2-(2) VO₂의 특성

2-2-(2) 가. VO₂의 동질이상과 결정구조

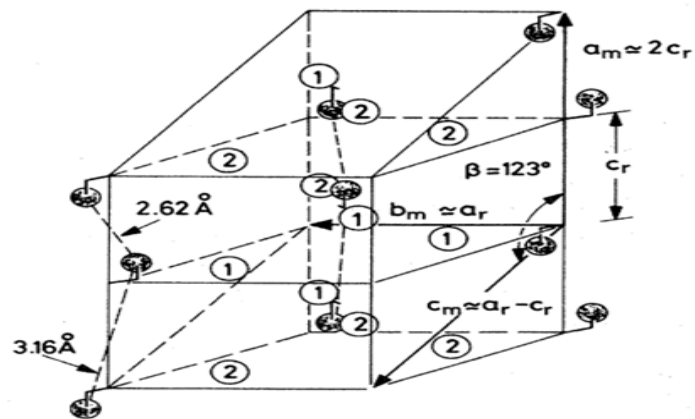
VO₂는 대표적으로 VO₂(M), VO₂(R), VO₂(A), VO₂(B)의 네가지 상을 갖는 것으로 알려져 있다.^[1] VO₂의 네 가지 상 중에, VO₂(A)와 VO₂(B)은 각각 tetragonal과 monoclinic구조를 갖는 준 안정상이며, VO₂(A)상 같은 경우, 161℃에서 상전이가 일어난다고 보고되고 있고^[23], VO₂(B)상은 상전이가 일어나지 않는다고 보고되고 있다.^[60] 실제 상온과 가까운 온도에서 상전이 현상을 보이는 상은 VO₂(M)과 VO₂(R) 상이다. VO₂(M)상은 monoclinic구조를 형성하며 높은 전기 저항 값을 갖기 때문에 insulator상이라고 한다. VO₂(R)상은 tetragonal rutile 구조를 형성하며 VO₂(M)상에 비해 훨씬 낮은 전기 저항 값을 갖기 때문에 Metal상이라고 한다. 이러한 VO₂(M)과 VO₂(R)상은 상온 근처인 68℃ 부근에서 VO₂(M)↔VO₂(R)의 reversible phase transition을 하며, 물질의 온도가 상전이 온도보다 낮은 경우에는 VO₂(M)상을, 상전이 온도보다 높은 경우에는 VO₂(R) 상을 각각 형성하게 된다. VO₂(M/R)이 보이는 metal상에서 insulator상으로의 상전이 현상을 MIT(metal-insulator transition)현상이라고 한다. VO₂의 MIT현상은 1959년 Morin에 의해 처음으로 보고되었다^[16].

[그림2-4]은 상 전이에 따른 $\text{VO}_2(\text{M/R})$ 상의 결정구조 변화를 보여주고 있다. $\text{VO}_2(\text{R})$ 상을 기준으로 보았을 때, 상전이 시에 $\text{VO}_2(\text{R})$ unit cell의 c축 방향 ($[001]\text{VO}_2(\text{R}) \parallel [100]\text{VO}_2(\text{M})$)으로 V(바나듐)원자들 사이에 distortion이 일어나게 되며, $\text{VO}_2(\text{M})$ 상을 형성하는 것을 [그림2-4]를 통해 확인할 수 있다.^[17] 이러한 동질이상의 성격을 띄는 $\text{VO}_2(\text{M})$ 상과 (R)상을 통틀어서 $\text{VO}_2(\text{M/R})$ 상이라고 부르며, 일반적으로 $\text{VO}_2(\text{M/R})$ 상을 간단히 VO_2 라고 명명하고 있다

A.



B.



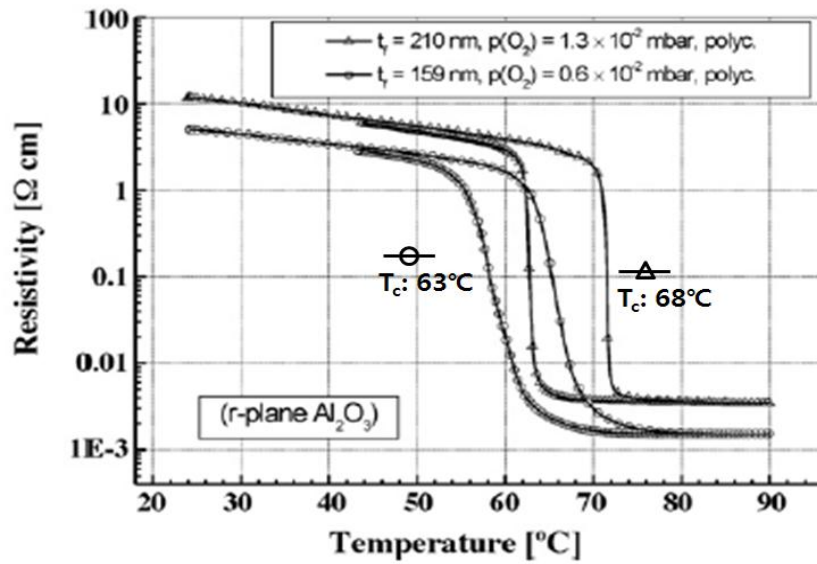
[그림 2-4] ^[17] VO₂의 결정 구조

(A: VO₂(R), B: VO₂(M))

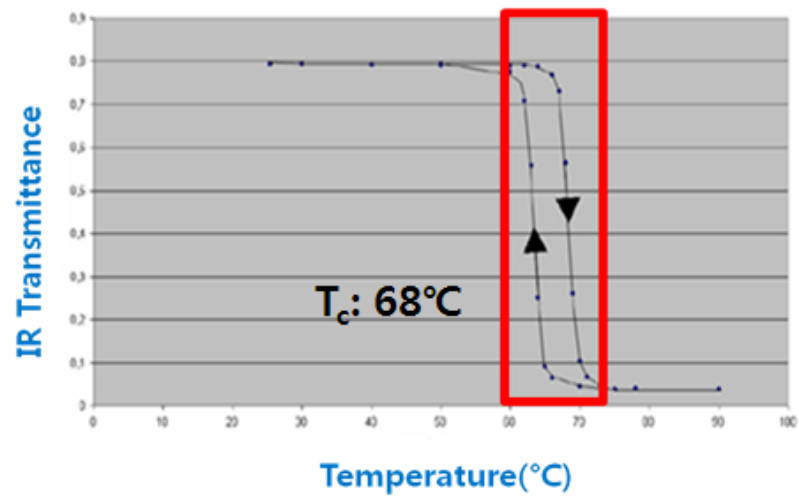
2-2-(2) 나. VO₂의 thermo-chromic 특성

VO₂의 상전이 현상은 급격한 전기저항과 적외선 투과도의 변화를 수반한다. 저온상인 VO₂(M)상은 높은 전기 저항과 높은 적외선 투과도를 갖게 되는데, 승온을 통해 고온상인 VO₂(R)상으로 상전이 하는 경우, 전기저항과 적외선 투과도가 급격하게 감소하게 된다. [그림2-5]과 [그림2-6]은 각각 VO₂의 상전이에 따른 전기저항과 적외선 투과도의 변화를 보여 준다.^{[18],[19]} VO₂박막의 결정성에 따라서 차이가 있지만 일반적으로 VO₂박막은 상전이 과정에서 10²~10³정도의 전기저항의 변화와 30~50%정도의 적외선 투과도 변화를 보이는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성을 이용하여, optical switching device, recording device, infrared sensor, varistor, uncooled micro-bolometer등, 이미 여러 분야에 널리 사용되고 있다.^[20-22]

[그림2-5]로부터 알 수 있는 VO₂의 또 다른 특성은 상전이 온도 부근에서 전기 저항과 적외선 투과도가 변할 때, 승온과 냉각 시에 변화 그래프가 비 대칭성을 보이는 hysteresis loop을 가진다는 것이다. 이러한 hysteresis loop내에서 상전이 온도는 일반적으로 loop 면적의 절반이 되는 온도로 정한다.



[그림 2-5] VO_2 막의 온도에 따른 전기 저항 변화 (Sapphire 기판)^[18]



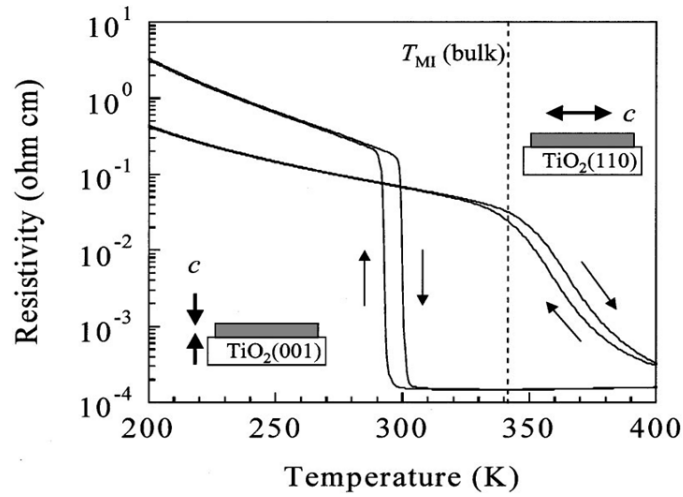
[그림 2-6] VO_2 막의 온도에 따른 적외선 투과도 변화 (Sapphire 기판)^[19]

2-3. 상전이 온도 제어

VO₂가 thermo-chromic coating으로 사용되기 위해서는 상전이 온도를 조절 할 수 있는 기술이 필요하다. VO₂(M/R)은 68℃ 부근의 상전이 온도를 갖기 때문에, 다양한 환경의 온도에서 높은 효율을 얻기 위해서는 thermo-chromic coating의 상전이 온도 제어가 필요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 현재까지 많은 연구가 이루어져 왔으며, stress^[2], doping^[3-15], VO₂ 나노재료의 크기제어^[51,52] 등을 통해 상전이 온도조절이 가능하다고 보고되고 있다.

2-3-(1) 잔류응력 (residual stress) 영향

VO₂박막은 잔류응력 (residual stress)에 의해 상전이 온도가 급격히 변화하게 된다. PLD방법을 이용해 TiO₂ (001), (110) substrate에 VO₂ epitaxial 박막을 10~15nm 두께로 증착했을 때, 격자불일치 (lattice mismatch)에 의한 stress로 인해 VO₂(R)의 c축 격자상수가 변화한다.^[2] [그림2-7]에 c 축 격자상수 변화에 따른 상전이 온도 변화 그래프를 나타내었다. c축 격자상수가 줄어든 TiO₂ (001) 기판 (substrate)의 경우 상전이 온도가 300K까지 감소하였고 c축 격자상수가 늘어난 TiO₂ (110) 기판의 경우 상전이 온도가 369K까지 증가했다. 즉, VO₂(R) 상에서 c 축 격자상수의 변화가 상전이 온도 변화에 중요한 요소임을 알 수 있다.



[그림 2-7] $\text{VO}_2(\text{R})$ 상의 c 축 격자상수에 따른 상전이 온도 변화^[2]

2-3-(2) 도핑의 영향

VO_2 의 상전이 온도는 잔류응력뿐만 아니라 도핑을 통해서도 변할 수 있다. 현재까지 많은 원소들의 도핑 실험결과가 보고되었으며 실생활온도(약 25°C)에서 transition이 일어나도록 상전이 온도를 제어하는 연구가 현재까지 많이 이루어져 왔다.

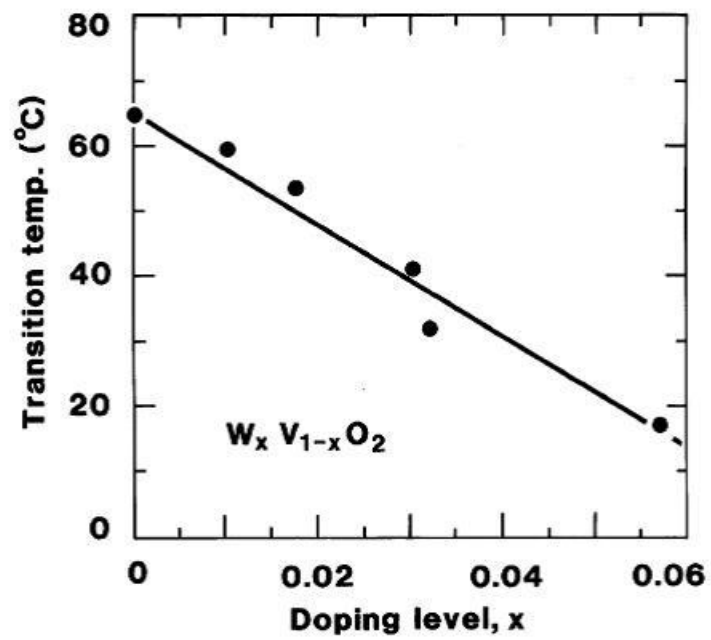
VO_2 구조에서 4+의 valence 값을 가지는 V이온과 원자가가 다른 W^{6+} , Nb^{5+} , 등의 이온을 doping 함으로서 doping 이온과 V 이온과 치환하여 상전이 온도를 조절할 수 있다.^[25] 현재까지 보고된 dopant 중 W이 가장 효과적인 dopant로 알려져 있으며, 1at% 당 $20-25^\circ\text{C}$ 정도로 상전이

온도를 낮추 수 있다고 알려져 있다.[그림2-8]

이렇게 W이 상전이 온도변화에 영향을 미치는 이유는 VO₂내의 V⁴⁺-V⁴⁺ 결합이 W⁴⁺가 치환됨에 따라 W⁶⁺-V³⁺결합과 V⁴⁺-V³⁺결합을 이루면서 상 전이에 필요한 자유에너지를 낮추기 때문이라고 알려져 있다.^[26]

최근에는 나노구조의 VO₂재료의 도핑에 관한 연구들이 보고되고 있으며, 기존에 연구되었던 W이 도핑된 VO₂ 벌크 및 파우더, 박막재료와는 다른 상전이 거동을 보인다고 보고되고 있다.^[27]

나노구조의 1-D VO₂재료는 상전이지 hysteresis width가 50℃ 정도까지 차이가 난다고 알려져 있으며, 상전이 온도가 낮아지는데 영향을 미치는 W의 치환농도에 따른 T_c 감소 경향성이 다르다고 보고되고 있다. 일반 파우더나 박막에서는 at%당 20℃에서 26℃ 정도 낮아지는데 반해 at%당 80℃ 정도로 급격히 낮아진다.



[그림2-8] W doping에 따른 VO_2 막의 상전이 온도변화^[25]

2-4. VO₂ 나노재료 소개 및 1-D VO₂의 연구

VO₂(M/R)의 thermo-chromic coating을 위한 방법으로 spin coating과 dip coating 등의 sol-gel 법, magnetron sputtering, reactive sputtering, PLD(pulsed laser deposition)법과 같은 PVD법, MOCVD, APCVD와 같은 CVD법 등의 증착법이 다양하게 사용되고 있다. [45,46,47,48,50] 하지만 이 방법들은 아주 제한된 산소 분압에서 pure한 VO₂(M/R)상을 얻을 수 있으며, 다양한 동질이상의 VO₂ 산화물들이 생성되기 때문에 순수한 VO₂(M/R)상을 얻기가 힘들다고 알려져 있다. [30] 그렇기 때문에 최근에는 저비용 대면적 증착에 용이한 VO₂ 나노구조 재료를 포함한 solution기반의 코팅 방법이 주로 연구가 되고 있다. 또한 이러한 나노구조의 VO₂가 가지는 상전이 특성, 도핑효과에 관한 연구 등 나노구조 VO₂재료 자체에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.

현재 보고되고 있는 VO₂ 나노재료들이 가지는 morphology는 크게 나노입자와 [28] 나노로드 [29] 또는 나노와이어 [27,29,31,32,33]의 형태들이 보고가 되고 있다. 이들 대부분이 VO₂(B), VO₂(A), VO₂ hydrates(VO₂ 수화물)등의 준 안정상을 갖는다. 때문에 thermo-chromic coating에 이용하기 위해서는 열처리를 통해 준 안정상을 thermo-chromic한 특성을 나타내는 VO₂(M/R) phase로 바꾸어주어야 한다. 나노입자의 경우, 열처리 과정에서 agglomeration의 문제가 생기기 때문에 재료의 size가 일정하지 않게 되어 size에 따른 전기적, 광학적 성질에 대해 연구하기에 적합하지

않다. 반면에 나노로드, 나노와이어는 열처리 후에도 agglomeration 없이 morphology가 유지되기 때문에 VO_2 재료의 크기에 따른 T_c 의 변화를 확인하는데 유리하다. 실제 VO_2 나노파우더의 경우, 열처리 과정에서 agglomeration이 일어난다고 보고되고 있으며,^[67] monosize를 가지는 나노파우더를 얻기 어렵다고 알려져 있다.^[68] monosize를 가지는 나노파우더를 얻었다고 보고 하고 있는 그룹도 존재하지만 파우더의 크기가 200nm–800nm정도(평균 450nm이상)로 굉장히 크기 때문에 약 200nm이하의 크기에서 보고되고 있는 size effect를 기대하기는 어렵다.^[68] 1-D VO_2 의 경우, 특정방향으로 align되어 성장하기 때문에 high crystallinity와 smooth surface를 가지며 굵기가 50nm–200nm, 길이가 수백nm–수십 μm 정도로 보고되고 있다.^[27,31,32,33] 이러한 이유로 1-D VO_2 의 경우, 열처리 후에도 agglomeration이 생기지 않는다고 보고되고 있다.^[55]

본 연구에서는 1-D의 VO_2 를 thermo-chromic coating 이용할 때, VO_2 재료에 크기에 따른 T_c 변화를 기대하였으며, 크기변화에 따라 T_c 를 조절할 수 있는지 알아보고자 하였다.

1-D의 VO_2 나노재료들은 Vapor transport method^[31], PVD^[32], sputtering^[33], Hydrothermal 방법^[27] 등 다양한 방법으로 합성되었다.

Hydrothermal 방법을 제외한 다른 방법을 이용하여 1-D VO_2 재료를

합성할 경우, VO_2 재료의 길이와 굵기가 일정하지 않으며, 소량만 얻을 수 있다. 그렇기 때문에 생성되는 재료의 굵기를 조절하는데 용이하면서 1-D의 VO_2 를 대량으로 만드는 것이 가능한 방법으로 hydrothermal방법이 가장 적합하다고 할 수 있다. 최근 이러한 연구추세에 일환으로 수열합성법(hydrothermal method)을 이용하여 바나듐 산화물의 나노구조 재료들을 만드는 연구가 많이 진행 되고 있다.

2-5. Hydrothermal method(수열합성방법)

수열합성방법은 aqueous solution에 용융된 재료 (균질한 수용액이나 전구체 현탁액)을 승온, 승압 하여 고온, 고압에서 결정화 되는 것을 이용하여 나노결정을 합성하는 방법을 말한다. 압력은 승온 상태에서 용액 상을 유지하기 위해서 필요하며, 그 결과 확산 계수가 고체 상태 반응에서보다 크고 이로 인해 상변환 속도가 증가된다. 압력과 온도의 결합된 효과는 대기압 하에서는 불안정한 여러 가지 평형-안정상의 에너지를 감소시킨다. 따라서, 수열 합성은 고체 상태 반응이기보다 용액 상태 반응이며, 용액 화학이 입자를 형성하는데 중요한 역할을 한다.

구조는 다음 [그림2-9]와 같이 autoclave와 그 안에 들어가는 insert 부분으로 구분된다. [그림2-10]에 간단한 수열합성과정을 나타내었다.

수열합성방법은 졸-겔법이나 공침법과는 달리 합성시 온도와 압력에 의해 물질의 morphology 및 조성을 결정한다.

수열합성 방법의 주요 장점은 저비용으로 낮은 온도에서 세라믹 분말을 만드는데 대단히 좋으며, 소성 과정이 없이 탈수된 결정성 금속 산화물을 직접 만들 수 있다는데 있다. 다른 장점으로는 알콕사이드 같은 비싼 물질에 비해 산화물, 수산화물, 염화물, 질산염 같은 값싼 물질이 출발 물질로 사용된다는 것이다. 이 방법으로 제조된 분말은 소결시 높은

반응성을 나타낸다.

통상적인 수열합성의 온도는 물의 끓는 점(100℃)와 임계온도(374℃)사이이며 자생압력으로부터 수십 MPa 범위의 압력이 가해지게 된다. 졸-겔이나 공침법에서 사용되는 precursor의 제조방법을 Hydrothermal법에서 그대로 적용가능 하며 산화물, 수산화물, 염화물, 질산염등의 원료물질을 사용한다

수열합성법은 대량으로 결정성이 좋은 나노크리스탈이나 나노파우더를 합성하는데 유리하다고 알려져 있다. 수열합성법을 사용시 졸-겔법이나 공침법과는 달리 합성 온도와 압력에 의해 물질의 morphology 및 조성, 나노 입자 및 결정의 크기 조절이 가능하고 물질의 화학적, 구조적, 화학 양론적 조절이 가능한 장점이 있다. 대부분의 경우, 별도의 소성이나 분쇄과정 없이 원하는 조성의 나노 결정을 얻을 수 있다고 알려져 있다..

높은 온도와 높은 압력을 가해주기 위해 autoclave라는 두꺼운 금속 실린더를 이용해야 하는데 일정기간 동안 높은 압력과 온도를 견디는 역할을 담당한다. Autoclave의 부식을 방지해 주기 위해 autoclave내부에 반응시키고자 하는 용액과 반응성이 없는 insert용기를 넣어 반응 시킨다. 합성 온도와 용액의 종류에 따라 철, 구리, 은, 백금, 티타늄, 유리, teflon등의 insert를 이용한다. 보통 teflon용기에 solution 넣어주게 되며, teflon용기를 다시 autoclave에 넣고 sealing을 해준다. 용액의 양에 의해

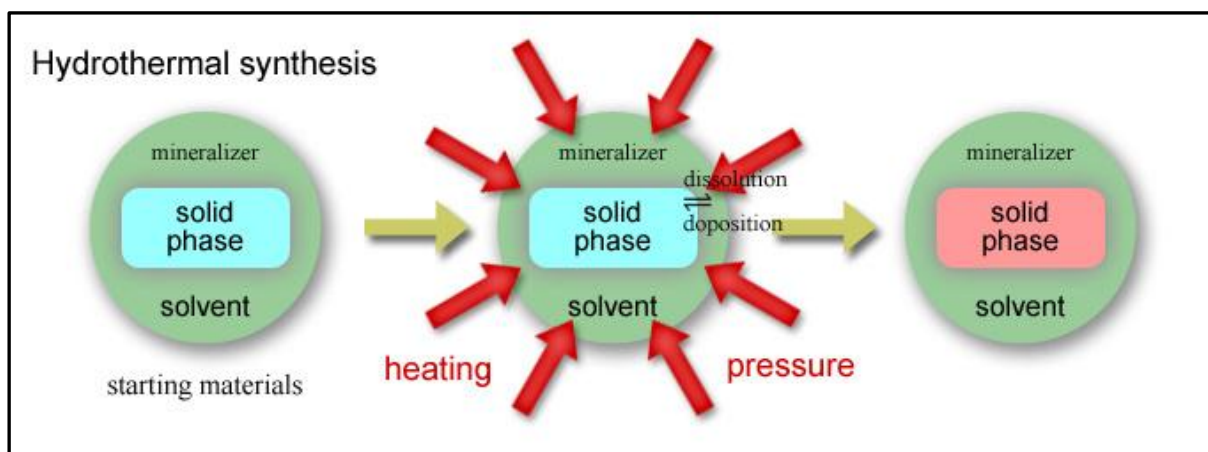
내부압력이 달라지기 때문에 용액의 양에 따라 다양한 모양의 나노 결정을 얻을 수 있다.

수열합성법의 일종으로 가장 많이 쓰이는 방법은 Temperature-difference method이다. 일정량의 용매에 nutrient material이 가라앉은 상태로 autoclave를 가열하게 된다. 이때 용매의 순환이 일어나게 되는데 뜨거운 부분에서 용해된 nutrient가 다소 온도가 낮은 부분에 위치하게 될 때 saturation이 일어나게 되며 이때 포화된 용액이 다시 순환에 의해 용액의 윗부분으로 이동하게 된다. 과포화된 용액이 식으면서 결정들이 생성이 되어 용기의 밑바닥에 가라 앉게 된다.



[그림 2-9] 수열합성법에 쓰이는 autoclave와 teflon용기의 모습

출처 - <http://www.nano.org.uk/news/1096/>



[그림 2-10] 수열합성과정을 나타낸 그림

출처 - http://www2.kobe-u.ac.jp/~eda/japanese/research_3.html

2-6. 수열합성법을 이용하여 만든 $\text{VO}_2(\text{M})$ phase 나노와이어

수열합성법을 통해 합성이 되는 나노물질들은 크게 나노파우더^[34] 와 1-D의 나노벨트^[35], 나노로드^[36], 나노와이어^[37] 등이 보고가 되고 있다. 이러한 나노 VO_2 재료들의 phase에 따라 $\text{VO}_2(\text{M/R})$, $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$, VO_2 hydrates ($\text{VO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)^[37,53] 등이 보고가 되고 있다.

Thermo-chromic coating에 이용 가능한 VO_2 (M/R)상의 나노와이어 또는 나노로드를 합성한 그룹들이 이용한 방법은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫번째로, V_2O_5 파우더 또는 벌크와 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 이용하여 합성하는 방법이 보고되고 있으며,^[36,38] 두번째로, V_2O_4 벌크 또는 파우더와 증류수 또는 alcohol 베이스의 용매를 이용하여 만드는 방법이 보고되고 있다.

V_2O_5 를 이용하여 $\text{VO}_2(\text{R})$ phase를 얻는 방법의 경우, 합성 시 M/R상의 형성이 Oxalic acid($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)의 양에 아주 민감하여 0.14mol/L 에서 0.28mol/L의 제한된 농도범위에서만 만들어 진다고 알려져 있다.^[38] Oxalic acid의 양에 따라 VO_2 재료의 morphology가 다양하게 바뀌며, 대부분의 조건에서 만들어진 VO_2 물질들이 VO_2 (B) phase가 VO_2 (R)phase와 섞여있는 mixed phase 임으로 열처리가 필요하다. 위 방법을 이용하는 경우, 열처리 없이 순수한 $\text{VO}_2(\text{M/R})$ 상을 얻은 특정조건도 보고하고 있다. 하지만 위에서 언급했듯이, 제한된 oxalic acid 농도범위에서만

VO₂(M/R) 상을 얻을 수 있어 나노와이어의 굵기를 다양화 시키는데 어려움이 있다. 또한 oxalic acid의 양에 따라 morphology가 완전히 달라지기 때문에 size effect를 연구하는데 적합하지 않다.

이에 비해 V₂O₄ 소스를 이용하여 M/R phase를 만드는 방법의 경우, Hydrating-Exfoliating-splitting mechanism을 통해 생성된다고 보고되고 있으며,^[37] 환원제 및 reactant를 사용하지 않기 때문에 값싸고 쉽게 나노와이어를 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 또한 나노와이어에 첨가물이 들어가지 않으므로, 나노와이어의 morphology가 일정하다. 나노와이어의 굵기를 온도와 합성 시간에 따라 다양화 할 수 있기 때문에 size effect연구에 적합한 방법이라고 할 수 있다.

다음 [표2-1]에 수열합성을 이용하여 만든 1-D의 VO₂ 물질들과 그 내용에 대해 간략하게 나타내었다. 아래 표에서 볼 수 있듯이 대부분의 생성된 나노재료들의 상이 준 안정상인 VO₂(B), VO₂(A), VO₂ hydrate 상들임을 알 수 있다.

다음 보고된 논문들 중에서 몇몇 그룹들은 준 안정상의 VO₂ 재료를 열처리하여 VO₂(M/R) 상으로 바꾸어 주었다.

본 연구에서는 위와 같은 이유로 나노와이어의 size를 간단하고 다양하게 조절할 수 있는 방법으로 V₂O₄ 벌크 또는 파우더와 증류수 또는 alcohol 베이스의 용매를 이용하여 만드는 방법을 선택하였다.

Year	group	Fabricating method	Contents
2001	Z.Gui et al	hydrothermal	VO ₂ *H ₂ O phase, transformation of VO ₂ *H ₂ O to VO ₂ (M)&(B) at 620°C
2004	X Chen et al	Ethylene glycol reduction	VO ₂ (B) NW arrays, characterization of the NWs(XRD,TEM,HRTEM,XPS)
2004	J Liu et al	hydrothermal	VO ₂ (B) phase NBs,I/V characteristics & magnetic property of VO ₂ (B)
2005	M Wei et al	hydrothermal	VO ₂ *0.25H ₂ O phase, electrochemical property
2006	Kinson C et al	hydrothermal	various nanorods of vanadium oxide, thermochromic property of VO ₂ (M)
2006	F Zhou	hydrothermal	VO ₂ (B)nanorods, electrochemical property
2007	D Munoz-Rojas et al	hydrothermal	VO ₂ *H ₂ O, VO ₂ (M) phase, electrochemical property
2009	Luisa Whittacker et al	hydrothermal	VO ₂ (M) nanosheets, V ₂ O ₅ precursor, VO ₂ (B)-->VO ₂ (M),resistivity of nanosheets
2010	Ji et al	hydrothermal	Pure and w-doped VO ₂ (A) nanorods, transition property of the nanorods
2010	Ping Jin	hydrothermal	pure VO ₂ (R) nanorods , optical transmittance, thermochromic property

[표2-1]수열합성법을 이용하여 만든 1-D VO₂

2-7. VO₂ 나노와이어의 상전이 거동

M상에서 R상(R상에서 M상)으로 상전이가 일어나는 경우, M상(R상)을 가지는 영역 내부에 R상(M상)이 핵 생성 후 R상(M상)의 영역이 계속해서 확장됨에 따라 완전한 상 전이가 일어나게 된다고 알려져 있다.

크기가 큰 VO₂ 단결정이나 박막의 경우, heating 및 cooling시 VO₂ M1 phase와 rutile phase는 약 1%정도의 lattice constant 차이가 존재하기 때문에 상전이 시 상당한 변형이 일어나게 되고 그로 인해 cracking 및 grain size의 감소 등의 현상이 생긴다고 보고되고 있다.^[40,41] 또한 박막과 벌크의 경우, 결정립의 경계 및 점 결함에서 핵 생성 되어 방향성이 없이 상 전이가 일어나는데 반해, VO₂가 Nanorod, nanowire구조를 가질 때, 상 전이가 나노로드 및 나노와이어의 길이 방향에 따라 진행이 되기 때문에 상전이의 과정을 더 단순하고 명확하게 관찰할 수 있다고 보고되고 있다.^[42]

또한 1-D의 VO₂ 재료의 경우, 체적 대비 표면적 비율이 높아, 가열 시 상 변화에 따라 재료내부의 lattice에 상당한 스트레스가 가해지게 된다고 알려져 있다. 외부적으로 기관과의 상호작용으로 인해 생성되는 stress가 존재하게 되기 때문에, 상전이 시 VO₂(M) 또는 VO₂(R)상의 열역학적 안정성이 달라지게 됨으로 이것에 관한 연구들이 진행이 되었다.

최근 연구에서 주목할만한 것은 바로 M2 phase의 존재이다. VO₂ M2

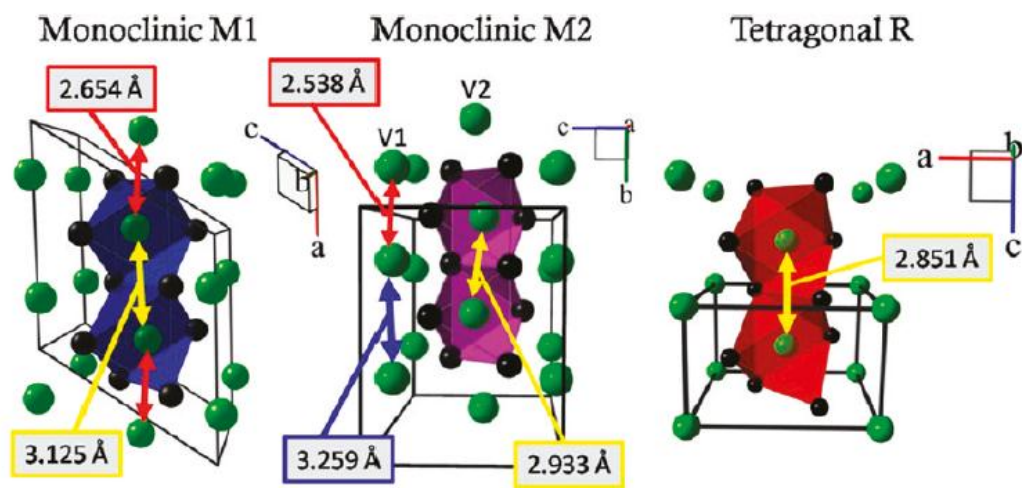
phase는 기존의 박막 또는 크기가 큰 VO_2 결정에서는 그 존재가 명확하게 발견되지 않았다. 하지만 최근 이러한 상전이 현상을 관찰할 수 있는 과학적인 기기들이 고안되면서 격자 내부에 stress에 민감하게 반응하는 1-D의 VO_2 재료에 대한 상전이 연구들이 활발히 진행되었다. 이에 따라 M2 phase의 존재 및 M2 phase의 거동이 관찰되었다. Raman micro probe mapping을 통해 발견된 M2 phase는 열 또는 전류에 의해 발생된 상전이 시 M1 상과 R 상을 가지는 영역의 경계에서 관찰되었다.^[43] M2 phase는 결정학적으로 b방향으로 $b_{\text{M2}}=5.7970\text{\AA}$ 의 격자상수를 가진다. 이는 M1 phase의 a축 방향으로 $a_{\text{M1}}=5.629\text{\AA}$ 의 격자상수보다 큰 값이다.

불안정상인 M2 phase는 polycrystalline한 박막이나 벌크에서는 관찰되지 않으나 나노구조를 갖게 되었을 때, M2 phase가 표면으로부터의 야기된 stress에 의해 안정화 된다고 알려져 있다.^[43,44] M2 phase는 M1 phase와 Rutile phase의 중간상으로 [그림2-11]과 같은 구조로 이루어져 있다. M2 상은 insulating한 상으로 M1 phase 에서 R phase로의 상 전이가 쉽게 일어날 수 있게 해주는 역할을 한다고 보고되고 있으며, M1 phase에서 Rutile phase로 상전이 시 tensile strain이 생성이 되고 이때 발생한 strain은 M1 phase의 안정성에 영향을 미친다고 보고되고 있다.^[43]

재료내부에서, M1 상과 R상이 연속해서 존재하는 경우보다 M2 상이 M1상과 R상, 이 두 개의 상 사이에 존재하는 경우, 더 낮은 에너지의

domain boundary를 가지게 된다.^[42] 즉, M2상이 MIT transition을 더 쉽게 일어나게 해주는 역할을 담당하게 된다. 낮은 온도에서부터 서서히 가열해 줌에 따라 나노와이어의 격자상수의 변화가 동반되어 tensile strain이 걸리게 되고 이에 따라 M1 phase에서 M2 phase가 생성되어 안정화 되는 것이 확인 되었다.^[43,44] 반면에 VO₂ 재료가 compressive strain에 영향을 받을 때, M2 phase가 안정화 되지 않는다고 보고되고 있다.^[43] Tetragonal phase에서 monoclinic M phase로의 상전이가 일어날 때, tetragonal c 축(monoclinic a 축)의 lattice constant가 1%정도 커지기 때문에 결과적으로 tetragonal c 축 방향으로 tensile stress(compressive strain)가 걸린다. 때문에 VO₂ 1-D 재료의 cooling시에는 상 전이를 돕는 M2 phase가 생성이 heating시에 비해 억제된다.^[43,69] 상 전이를 돕는 중간상인 M2 phase 생성이 억제되기 때문에, R phase에서 M1 phase로의 상전이 시에는 bulk와 powder에서 보고된 T_c(cooling시)보다 상대적으로 낮은 온도까지 내려가야 완전히 M1 phase 로의 상 전이가 이루어진다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 VO₂ 나노와이어가 가지는 위와 같은 상전이 특성이 나노와이어의 굵기에 따라 어떻게 영향을 받는지 알아보고자 하였다.



[그림 2-11] ^[42] VO_2 M1, M2, R phase의 격자구조그림

2-8. 1-D VO₂ 재료의 크기에 따른 상전이온도(Tc)의 변화

수열합성법에 의해 합성된 나노물질들의 경우, 상전이 온도 Tc가 생성되는 나노결정의 크기와 밀접하게 관계되어 있다고 알려져 있다. 대표적으로 Whittacker 그룹에서는 수열합성법을 이용하여 다른 종류의 용매와 시간에 따라 굵기가 다른 1-D VO₂ 를 합성하였다. [39]

위 실험에서는 V₂O₄ 파우더와 aliphatic alcohol들을 이용하였고, 이들을 증류수에 넣어 솔루션을 만든 후 hydrothermal 방법을 이용하여 210°C의 온도에서 반응 시간을 달리하면서 (3-7days) 나노물질들을 합성시켰다.

[표2-3]과 그림[2-11] 에서 볼 수 있듯이 위 실험에서 alcohol종류, 반응 시간을 다르게 하였을 때 transition이 일어나는 온도가 달라지는 것을 확인 하였다. 1,3-butanediol을 첨가하여 7일동안 만든 나노와이어의 경우, 3일을 반응시킨 물질 보다 7일을 반응시켰을 때, size가 더 작았고, 그에 따라 Tc(transition temperature)가 낮아지는 것을 보고하고 있다. 반응시간이 길어질수록 나노와이어가 splitting이 더 많이 일어나게 되어 크기가 작아지게 되고, 이것이 나노와이어의 Tc를 낮추는데 기여하였다고 보고하고 있다.

VO₂에 1,3-butanediol을 첨가하여 7일 동안 성장 시킨 경우, transition

온도가 60℃까지 낮아졌으며, Hysteresis width의 경우, 나노사이즈가 되었을 때, bulk의 경우 보다 더 넓어 진다고 보고하였다. M phase에서 R phase로 변화할 때, 가열 시에는 M₂ phase의 존재로 상 전이가 쉽게 이루어지지만, 냉각 시에는 M₂ phase가 안정화 되지 않기 때문에 R phase에서 M1 phase로 상전이 하는데 있어서 필요한 에너지가 더 많이 요구된다. 즉, 기존의 bulk에서 보고되고 있는 상전이 온도보다도 훨씬 낮은 온도에서 상 전이가 일어나게 된다고 보고하고 있다. Whittacker그룹에서 보고된 1,3-butanediol을 첨가하여 7일동안 만든 나노와이어의 경우, Tc가 size effect의 영향으로 냉각 시 cooling peak이 32℃까지 낮아지는 것을 확인하였다. 하지만 최근에 같은 그룹에서 나노별 모양의 구조물의 경우, 구조물의 크기에 따른 DSC 결과를 분석한 결과 Tc의 변화가 관찰되지 않았다고 보고하였다.^[59] 위의 연구들을 종합하여 볼 때 나노와이어의 굵기의 변화에 따른 Tc변화가 생기는데 대해 불분명하기 때문에 이를 확인하기 위한 연구가 체계적으로 이루어져야 한다. 또한 몇 nm이하일 때 이러한 나노재료의 굵기가 상전이 온도에 영향을 미치는지에 대한 연구 또한 필요하다고 할 수 있다.

Whittacker그룹에서 보고한 1-D VO₂ 실험에서 합성된 각각의 나노로드 또는 나노와이어는 Hydrating-Exfoliating-splitting mechanism에 의해 생성이 된다고 보고되고 있다. 별도의 열처리과정 없이 120℃까지 온도를 올리며 DSC를 측정하였기 때문에 측정과정에서 나노와이어 사이에 존재하던 aliphatic alcohol류의 용매가 측정과정에서 빠져나오면서 Tc

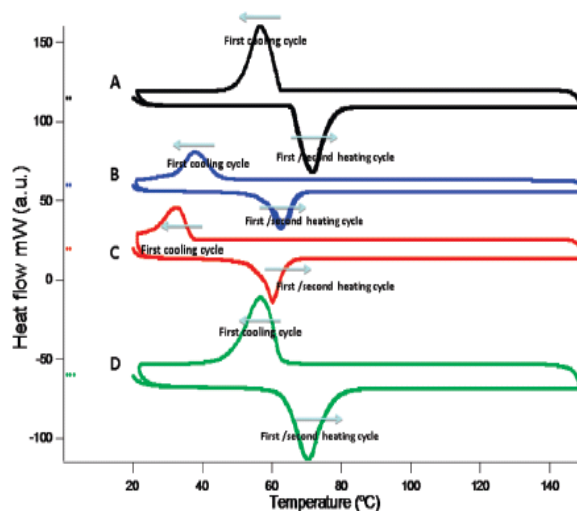
측정에 영향을 미쳤을 가능성이 크다. 실제 시간에 따른 열량변화를 측정하는 DSC의 경우, Cooling 및 heating시 cooling rate, heating rate에 따라 peak의 위치가 달라지며, 합성에 사용된 용매에 따라 peak이 달라질 수 있다. 실제로 용매로 사용되었던 물질이 측정과정에서 VO_2 나노와이어 표면으로 빠져 나오게 되는 온도가 용매의 종류마다 틀리기 때문에 열량변화를 초래할 수 있다. 즉 나노와이어의 상전이 온도에 영향을 미치는 size effect를 정확하게 확인하기 위해서는 동일한 용매를 사용하면서도 다양한 굵기의 나노와이어를 합성할 수 있어야 하며, 용매가 측정과정에서 빠져나가지 않도록 열처리를 통해 완전히 건조된 환경가운데서 측정해야 한다.

위와 같은 이유로, 본 연구에서는 증류수만을 용매로 하여 반응시간 및 온도를 조절함으로 다양한 사이즈의 나노와이어를 얻고자 하였으며, 열처리과정을 통하여 건조된 순수한 $\text{VO}_2(\text{M})$ 상의 나노와이어를 얻고자 하였다. 또한 제조한 나노와이어를 DSC뿐만 아니라 온도에 대한 물질의 전기저항 차이를 통해 size가 T_c 에 어떤 영향을 미치는지 알아보하고자 하였다.

Table 1. DSC Peaks Measured during Cooling and Heating for VO₂ Nanostructures

structure-directing agent and reaction time	DSC temperature range 20–150 °C	
	cooling peak	heating peak
1,3-butanediol 7 days	32.4 °C	60.2 °C
methanol 7 days	37.9 °C	60.2 °C
		62.4 °C
2-propanol 7 days	46.8 °C	63.1 °C
		65.8 °C
1,3-butanediol 3 days	57.9 °C	66.0 °C
		69.9 °C
2-propanol 3 days	56.5 °C	70.1 °C
		71.6 °C
methanol 3 days	58.9 °C	71.9 °C
		69.6 °C
octanol 3 days	57.7 °C	69.9 °C
		70.9 °C
ethanol 3 days	58.3 °C	70.9 °C
		69.5 °C
1-butanol 3 days	59.7 °C	70.5 °C
		69.6 °C
		69.9 °C

[표2-3] ^[39] 용매와 반응시간에 따른 VO₂ nanorod의 상전이 온도변화



[그림 2-12] ^[39] 용매와 반응시간에 따른 VO₂ nanorod의 상전이 온도변화

(A) 2-propanol for 3 days, (B) methanol for 7 days, and (C) 1,3 butanediol for 7 days compared with the DSC trace measured for (D) the bulk V₂O₄ precursor.

3. 실험방법

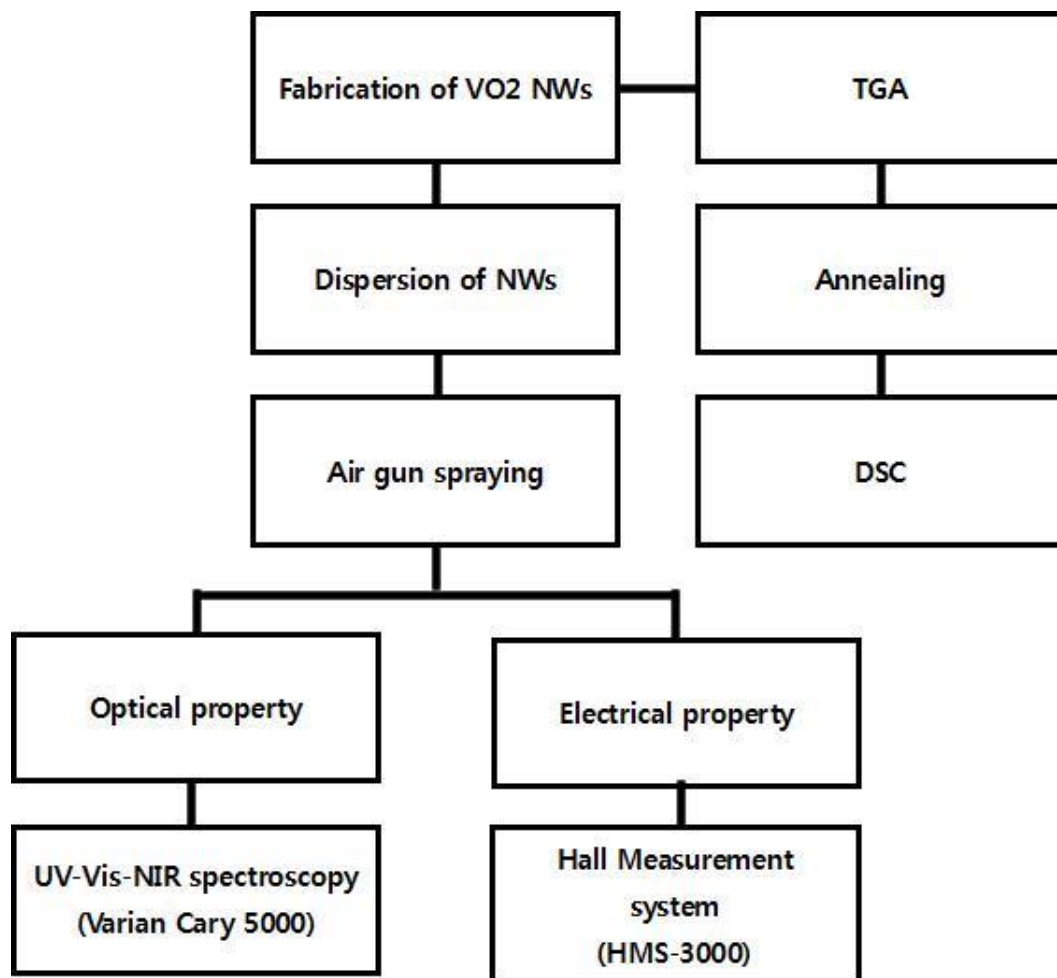
3-1. 공정 과정

VO₂ 나노와이어를 온도와 합성시간을 조절하여 hydrothermal 방법으로 제조하였다. 제조한 nanowire는 thermo-chromic application에 적합한 VO₂ (M/R)상이 아니므로 VO₂ (M/R)상을 얻는 열처리 조건을 TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)를 이용하여 알아보았다. 열처리과정을 거친 나노와이어의 상을 XRD를 이용하여 확인하였고, DSC를 통해 상전이 온도를 확인하고자 하였다.

VO₂ 나노와이어를 에탄올에 분산시켜 졸을 제조하였다. 제조된 졸을 fused silica기판위에 Air-Gun Spray법을 이용하여 도포하였고, 졸의 농도와 뿌린 횟수에 따라 각각의 sample들을 만들었다. 다음의 시편들을 UV-VIS Spectrometer를 이용하여 투과도를 측정하였고, 전기적 특성은 Hall effect measurement system (HMS-3000, Ecopia)를 이용하여 분석하였다.

생성된 나노와이어의 morphology의 관찰은 FE-SEM과 Normal-SEM을 이용하여 알아보았으며, 나노와이어 박막의 두께는 focused ion beam (FIB)로 박막의 표면을 Ar ion으로 식각한 후 field emission - scanning

electron microscope (FE-SEM)를 이용해 단면을 분석하여 측정하였고
이 모든 공정과정을 [그림 3-1]에 나타내었다.



[그림3-1] 실험 공정 과정 순서도

3-2. VO₂ (M) phase 나노와이어의 제조

VO₂ 나노와이어를 합성하기 위해 순수한 VO₂ 파우더 0.5mg을 80ml의 증류수에 넣고 60도에서 30분 stirring 후 테플론 용기에 넣고 이를 다시 autoclave에 담아 Box furnace에서 열처리를 해주었다.

VO₂ 나노와이어의 합성온도 및 반응시간을 달리하면서 Hydrothermal method를 이용하여 만들었다. 성장조건은 다음 [표3-1]과 같다. 생성된 나노와이어를 90℃에서 12시간동안 건조 시켜 VO₂ hydrate 나노와이어 덩어리를 얻었으며, 질소분위기에서 450℃에서 열처리하여 순수한 VO₂(M)상을 얻을 수 있었다.

3-3. VO₂ 나노와이어 줄 제조 및 Air gun spray법을

이용한 분산실험

VO₂ 나노와이어는 합성 시, 나노와이어 다발의 형태로 덩어리가 만들어지기 때문에 이를 thermo-chromic coating에 이용하기 위해서 나노와이어 덩어리를 분산시켜 줄형태로 제조한 뒤 줄을 분사하여 나노와이어 코팅에 이용하였다. 나노와이어의 농도와 분사횟수에 따라 sample들을 제작하였으며 그 조건은 다음의 [표3-2]과 같다.

각각의 농도의 나노와이어를 포함한 에탄올을 나노와이어 덩어리가 분산 되도록 30분 동안 Ultra-Sonification을 통해 졸을 제조하였고 Fused silica(10mm X 10mm X 1mm)위에 0.15mm 직경의 노즐을 가진 Air spray를 이용하여 분산을 시켰다. 기판은 heater위에 놓고 75℃의 온도로 유지하는 가운데 졸을 도포함으로써 분산된 직후, 에탄올이 바로 증발 할 수 있도록 하였다.

Temperature	170℃	200℃	220℃
Time	1day	3days	3days
	2days		7days
	3days		14days

[표3-1] 나노와이어의 성장조건

Concentration(mg/ml)	0.0142	0.0284	0.04626	0.0852	0.1278
number of spraying	50	50	50	50	50
	100	100	100	100	100
	200	200	200	200	200
	300	300	300	300	300

[표3-2] 나노와이어 분산의 농도와 분산횟수 조건

3-4. Poly Urethane을 이용한 VO₂ composite coating 실험

나노와이어를 Poly Urethane(PU)와 혼합하여 composite coating을 제조하였다. 0.3mg의 VO₂ 나노와이어를 5ml의 PU와 혼합하여 ultra-sonification을 통해 졸을 제조하였다. spin-coater를 이용하여 제조된 졸을 fused silica위에 스포이드를 이용하여 떨어뜨리고 3000rpm에서 20초 가량 회전시킴으로 polymer coating을 얻었다.

3-5. 샘플측정

제조된 VO₂ 나노와이어의 상을 확인하기 위해 XRD 장비(Bruke D8 advance)를 이용하여 XRD diffraction pattern을 측정을 하였고, FE-SEM을 통하여 나노와이어의 morphology와 나노와이어의 굵기를 확인하였다. VO₂ hydrate를 제거하기 위한 열처리 조건을 확인하고, VO₂의 상전이 온도를 확인하기 위해 TGA 및 DSC를 이용하였으며, VO₂ 나노와이어의 저항을 측정하기 위해서 Hall effect measurement system (HMS-3000, Ecopia)을 이용하여 나노와이어의 I-V measurement를 시행하였다. 생성된 나노와이어를 fused silica에 분산 시켰고, UV-Vis-NIR spectroscopy(Varian Cary 5000)를 이용하여 온도에 따른 적외선 영역대(300-3000nm)의 광투과도를 분석하였다.

4. 실험결과 및 토의

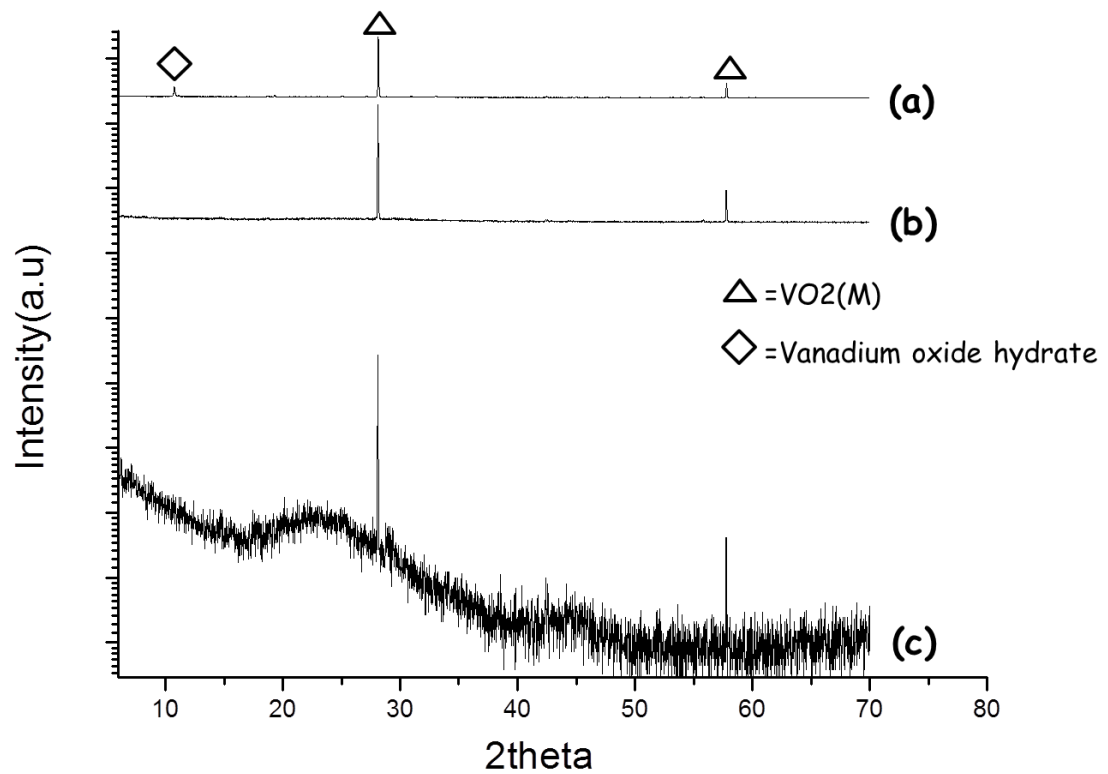
4-1. 나노와이어의 상 분석

VO₂파우더를 hydrothermal방법을 통해 나노와이어를 제조하였으며, 제조된 나노와이어는 90℃에서 12시간 건조 후 파쇄하여 파우더로 제조하였다. 파쇄된 파우더의 상분석을 통해 제조된 나노와이어의 상을 분석 하였다.

[그림4-1]는 VO₂ hydrate상과 VO₂(M)상을 갖는 나노와이어의 XRD data이다. XRD 분석 결과, hydrate상의 경우, 대부분의 peak들이 VO₂(M)상과 일치한다는 것을 볼 수 있다. 하지만 VO₂ hydrate의 경우, 특징적으로 2theta가 10° 부근에서의 peak이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 peak은 VO₂*0.5H₂O에서 비롯된 peak임을 확인하였다.^[37] 3.75℃/min의 속도로 450℃까지 승온 시키며 열처리한 후 450℃ 6시간 동안 다시 열처리 해주었다. 열처리 후, 2theta가 10° 부근에서의 peak이 완전히 사라졌다는 것을 볼 수 있으며, 이는 나노와이어 대부분이 pure한 VO₂(M)이 되었다는 것을 의미한다.

나노와이어줄을 fused silica위에 도포한 샘플의 경우에도 마찬가지로 열처리를 해주었을 때, 2theta가 10° 부근에서의 peak이 존재하지 않는

다는 것을 확인하였다. $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 사이에 존재하는 broad한 peak은 fused silica로 인한 amorphous peak이며, 나머지 peak들은 $\text{VO}_2(\text{M})$ phase와 일치함을 확인하였다.



[그림4-1] VO_2 hydrate와 $\text{VO}_2(\text{M})$ 상을 가지는 나노와이어의 XRD data((a): VO_2 hydrate,(b):Annealed at 450 for 8hrs (C): Annealed at 450 for 8hrs on fused silica)

4-2. VO_2 (M)상의 나노와이어를 얻기 위한 열처리 조건

TGA를 통해 나노와이어의 수화물을 제거하고 순수한 나노와이어를 얻는데 필요한 열처리 조건을 얻고자 하였다. VO_2 hydrate는 물이 $[\text{VO}_6]$ nanosheet 사이사이에 물이 intercalation이 되어있는 구조로 이루어져 있음으로^[37], 열처리 과정에서 수분이 서서히 빠져나가 무게가 줄어들다가 VO_2 hydrate가 순수한 VO_2 (M)phase가 될 때, 더 이상 무게가 줄어들지 않을 것이라고 예상하였다. 열처리를 통해 수분을 제거하여 더 이상 무게의 변화가 없는 특정온도 범위를 알아보고자 하였다.

승온 속도에 따라 hydrate에서 수분이 완전히 제거되는 온도 조건이 달라지게 되지만, 본 연구에서는 비교적 짧은 시간의 열처리를 통해 VO_2 (M)phase를 얻고자 하였기 때문에 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소분위기에서 열처리하였다. [그림4-2]을 보면 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 상온에서 600°C 까지 열처리를 해주었을 때, 440°C 이상의 온도에서 더 이상 무게의 변화가 생기지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

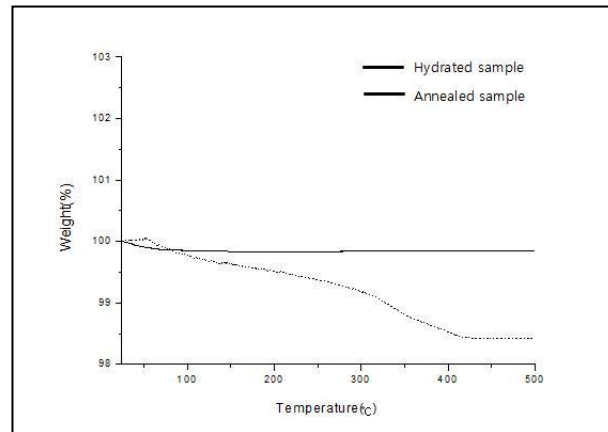
하지만 514°C 이상의 온도에서 서서히 무게가 증가 하였으며, 600°C 이상의 온도에서 무게가 급격히 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 측정 후 sample을 확인해본 결과, 노란색을 띄는 V_2O_5 가 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 현상이 일어난 이유로는 다음과 같은 가능성들이 존재한다. 첫째, 나노와이어의 octahedral 구조 사이($[\text{VO}_6]$)에 존재하던 물이 열에 의해 빠져 나온 후 곧바로 증발되지 않고 나노와이어 표면에 달라붙을 경우, 나노와이어의 산화에 결정적인 역할을 할 수 있다. 실제 나노와이어를 덩어리가 아닌 수분이 쉽게 날아갈 수 있는 잘게 파쇄된 나노와이어 샘플의 경우, 이러한 산화현상이 일어나지 않는 것을 확인하였다. 둘째, 질소분위기에서 열처리를 시행하지만 TGA의 경우, 완전한 진공상태에서 질소를 공급해 주는 시스템이 아니기 때문에 컨테이너 안에 존재하던 미량의 산소가 높은 온도에서 산화에 영향을 미쳤을 가능성이 있다.

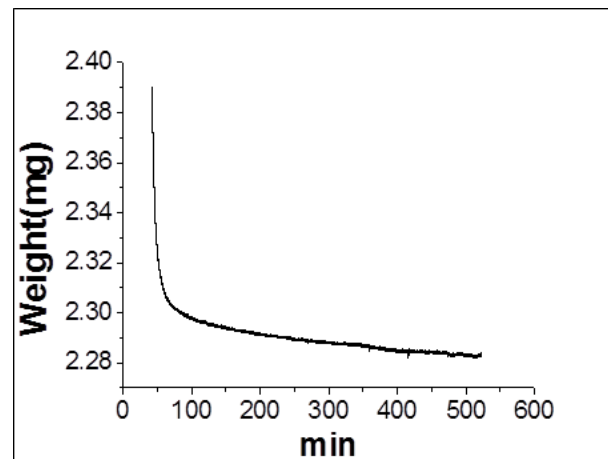
위의 실험 결과를 토대로 $\text{VO}_2(\text{M})$ 을 얻기 위한 적절한 온도를 400°C 와 500°C 사이인 450°C 로 선택하였고 450°C 에서 얼마나 열처리 해야 되는지 기준을 정하기 위해 [그림 4-4]에서 볼 수 있듯이 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 450°C 까지 올리고 450°C 에서 8시간동안 isothermal조건으로 열처리를 해주었다.

실험결과, 450°C 에서 6시간 이상 열처리 해줄 때 무게의 변화가 더 이상 나타나지 않는다는 것을 확인하였다. 위의 조건으로 열처리 해준 샘플을 다시 TGA측정을 통해 무게변화가 생기는지 확인 하였다. 초기 무게가 3.848mg 의 VO_2 hydrate 샘플이 상온에서 450°C 까지 승온시켜 열처리하는 과정과 450°C 에서 8시간 열처리과정을 거쳤을 때, 줄어든 무게가 총 0.16mg 이었다. 위 열처리과정을 거친 후 다시 TGA 를 측정한

샘플에서는 줄어든 무게가 0.006mg으로 무게 변화가 거의 없다는 것을 확인하였다. [그림4-3]



[그림4-2] 500°C까지 승온시 VO₂ 하이드레이트(점선)와 열처리한 VO₂ 나노와이어(실선)의 무게변화를 나타낸 TGA data



[그림4-3] 800°C까지 승온시 나노와이어의 무게변화를 나타낸 TGA data

4-3. VO₂ 나노와이어의 생성 메커니즘과 나노와이어의 굵기 조절

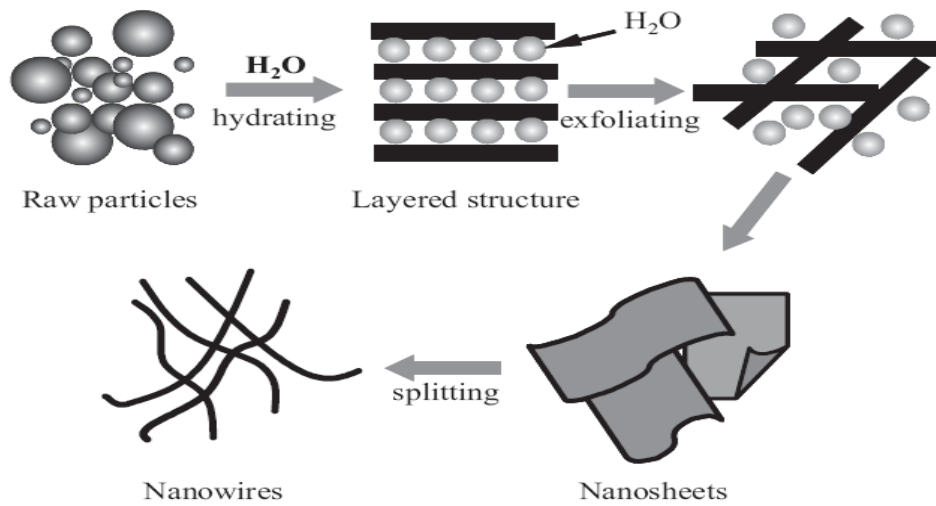
VO₂ hydrate 나노와이어가 생성이 되는 메커니즘은 Hydrating-Exfoliating-splitting model^[37]을 통해 설명할 수 있다. VO₂ nanosheet, VO₂ nanowire 등의 VO₂ hydrate 관련 나노물질들의 경우, VO₂ layer에 사이에 intercalation되어있던 용매가 VO₂ layer간의 결합력을 약화 시킨다. VO₂ Nano sheet 사이에 흡수되어 있던 용매가 VO₂ 층간에 stress를 가해주게 되며, 이때 각각의 층들이 갈라지게 된다. 이로 인해 VO₂ layer간의 분리가 일어나고 다시 VO₂ layer가 분화되어 나노와이어가 만들어진다. 갈라지는 정도에 따라 나노와이어가 되거나 나노벨트, 나노빔 등 다양한 morphology를 가진다. [그림 4-6]과 [그림 4-7]은 나노와이어 생성 메커니즘을 간략하게 나타내고 있다.

본 연구에서는 Hydrating-Exfoliating-splitting model에 의해 생성되는 나노와이어의 morphology를 제어하고자 하였다. 이를 위해 나노와이어 합성 시간과 온도를 변수로 하여 각각 다른 굵기를 가지는 나노와이어를 합성하였다.

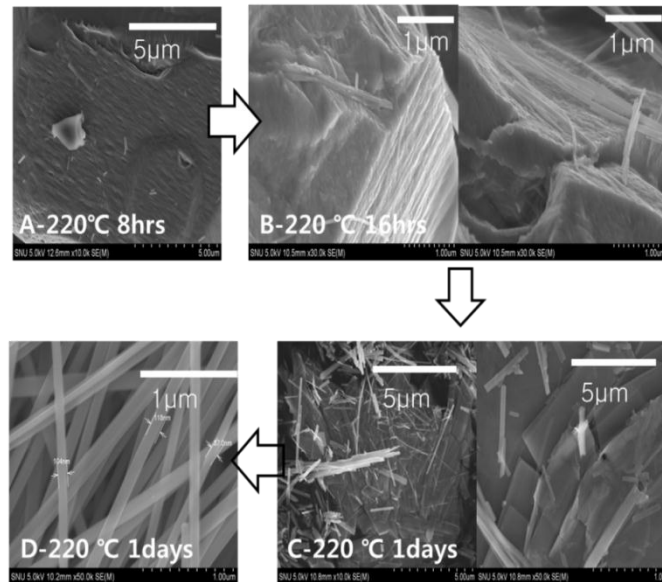
합성한 나노와이어의 굵기는 FE-SEM을 이용하여 확인하였다. [그림 4-8]에서 볼 수 있듯이 합성 온도가 높아질수록 반응시간이 길어질 수록 나노와이어의 굵기가 가늘어 진다는 것을 확인 할 수 있다. 170℃ 에서

3일 동안 합성한 나노와이어의 굵기는 200nm-220nm의 굵기를 갖는다는 것을 확인하였다. 동일한 3일 합성시 온도가 200℃, 220℃로 변화됨에 따라 굵기가 각각 128nm-142nm, 87nm-118nm 굵기를 나타내었다.

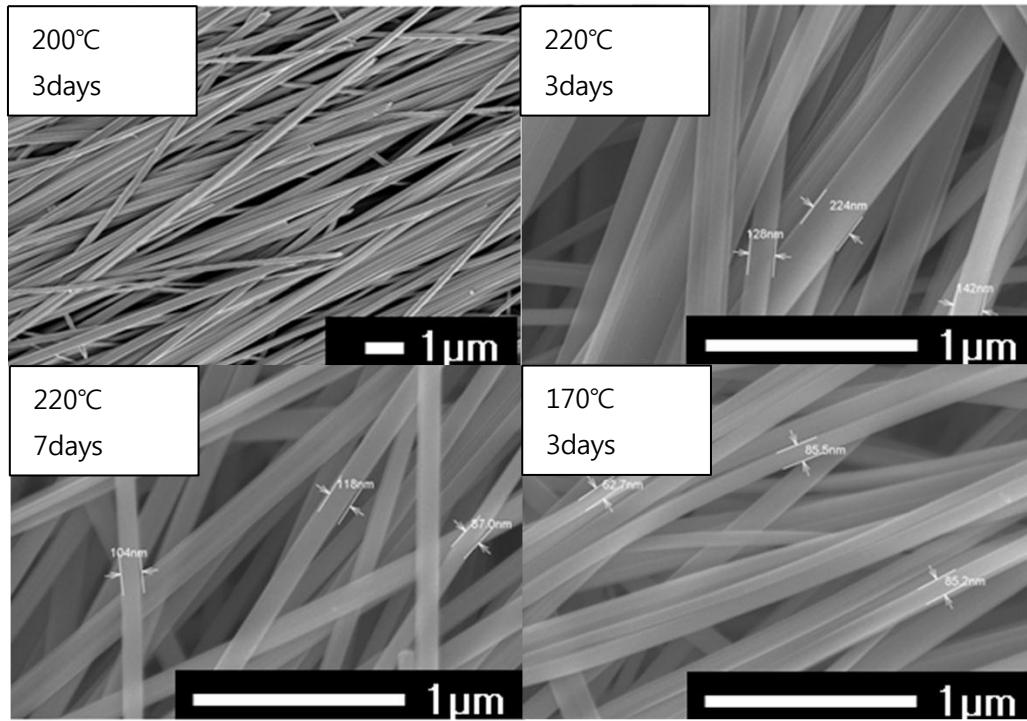
반응시간에 따라서도 나노와이어의 굵기가 변화되었다. 220℃에서 3일동안 합성한 나노와이어에 비해 220℃ 7일동안 반응 시킨 나노와이어의 굵기가 67nm-85nm로 더 가늘었다, 반응온도가 높을수록 VO₂ sheet형태에서 나노 와이어가 생성되는 분화과정이 촉진되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 나노와이어의 분화시간을 증가 시킴에 따라, 나노와이어 굵기가 가늘어 지지만 14일 이상 분화시키게 되면 나노와이어 굵기가 더 이상 변하지 않고 saturation되는것을 확인하였다. 전체적으로 나노와이어의 굵기가 완전히 동일하다고 할 수 는 없지만 각 조건에 따라 나노와이어의 굵기가 전체적으로 줄어드는 쪽으로 변화한다는 측면에서 나노와이어의 굵기변화에 따른 상전이 온도변화를 기대할 수 있을 것이라고 판단하였다.



[그림4-4] $^{[37]}\text{VO}_2$ nanowire의 생성 메커니즘



[그림4-5] 220°C에서 반응 시간에 따라 생성되는 나노와이어의 분화모습



[그림 4-6] VO₂ 나노와이어 생성 조건에 따른 나노와이어 두께차이(왼쪽위부터, 170°C 3days, 200°C 3days, 220°C 3days)

4-4. VO₂ 나노와이어의 상전이 온도 측정-DSC

DSC(differential scanning calorimetry)는 시료와 reference furnace에 공급된 보상 에너지로부터 얻을 수 있는 온도, 열량변화 data를 통해 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있는 장치이다. 피크의 위치 및 모양, 개수 등으로 정량적인 정보들을 얻을 수 있으며 피크의 면적으로부터 열량변화의 정량적인 정보를 얻을 수 있다. DSC thermogram으로부터 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g), 녹는온도(melting temperature, T_m), 결정화 온도(crystallization temperature, T_c) 등의 정보를 얻을 수 있다. 이외에도 결정화 시간, 순도, 산화, 분해등에 관한 정보를 얻을 수 있고 이를 통해 시료의 열적 특성을 알 수 있다.

같은 물질이 녹거나 하나의 형태에서 다른 형태로 전이하는 물리적 상태변화가 일어날 때, 또는 화학적으로 반응이 일어날 때 항상 열이 흡수되거나 방출된다. DSC는 온도변화에 따른 열에너지 변화를 매우 빠르게 높은 정밀도를 가지고 해석 할 수 있기 때문에 상전이 연구에 많이 사용되고 있다.

DSC 측정을 위해 나노와이어 덩어리 그대로 떼어내어 알루미늄 팬에 넣어 시편을 준비하였다.

산화방지를 위해 N₂ 분위기에서 실험을 진행하였으며 상온에서

200℃까지 5℃/min의 승온 속도로 실험을 진행 하였다. 각각의 시편의 heating 및 cooling 과정에서 peak이 생성되는 지점의 정보를 [표4-1]에 정리 하였다.

열처리한 나노와이어의 T_c 를 분석한 결과 각각 cooling시 61℃, heating시 69℃에서 peak가 관찰 되었다. powder와는 다른 T_c 를 갖는지 비교해보기 위하여 파우더 샘플을 비교군으로 설정하여 나노와이어의 경우와 같은 조건으로 열량변화를 측정하였다. 파우더의 DSC측정 결과, 파우더의 경우, cooling시 60℃, heating시 70℃에서 peak가 관찰되었으며, 나노와이어와의 T_c 차이가 거의 없다는 것을 확인하였다. 또한 본 연구에서 기대했던 나노와이어 굵기에 따른 T_c 의 변화는 관찰되지 않았다.

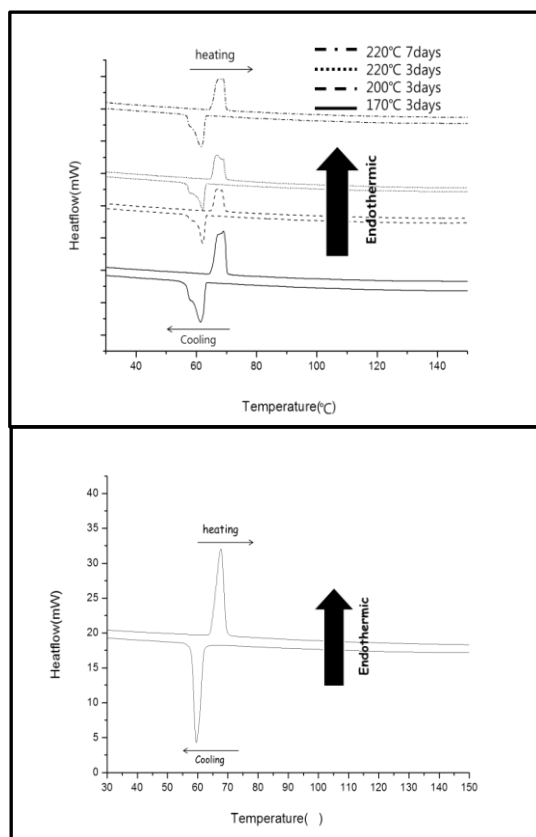
본 연구에서 제조한 나노와이어의 경우, 나노와이어들의 굵기가 62nm에서 220nm까지 차이가 남에도 불구하고 size에 따른 T_c 의 변화가 나타나지 않았다. 이는 상전이 온도에 영향을 미칠 수 있는 임계크기(critical size)보다 큰 크기를 갖기 때문이라고 판단하였다. 이 같은 결과는 최근에 Whittacker 그룹에서 보고된 별모양의 VO_2 nanocrystal의 DSC결과에서도 보고되고있다.^[59] 위 논문에서는 나노결정의 크기변화에 따른 T_c 변화를 살펴보고자 하였으며, DSC 분석 결과, 본 연구에서와 마찬가지로 사이즈에 따른 T_c 변화가 관찰되지 않았다. Whittacker 그룹에서 보고한 나노벨트나 나노로드에서 보였던 size effect가 나노별 구조물의 경우, 상당히 큰 결정의 크기 때문에 거의 나타나지 않았다고 보고하고 있다.

Whittacker 그룹에서 size effect가 극명하게 드러났다고 보고한 나노로드의 경우, 약 58nm–200nm의 두께를 가지며, 별 모양의 나노결정의 경우, 직경이 약 50nm에서 500nm 크기인 것을 확인 하였다. 만약 Size effect가 존재한다면 특정크기범위 내에서는(200nm이하) 두 재료 모두 Tc의 변화가 관찰 되어야 하지만 나노별 구조 재료에서는 Tc변화가 관찰되지 않았다는 것은 whittacker 그룹에서 보고한 나노로드의 Tc변화가 size에 의한 영향이라기 보다 다른 요인에 의한 영향일 것이라고 판단할 수 있다. BaTiO₃, PbTiO₃, Co₃O₄ 등의 다른 물질들에서는 재료의 크기가 20nm이내일 때 급격히 상전이 온도가 떨어졌으며, 이를 통해 약 20nm 크기가 상의 안정성에 영향을 미칠 수 있는 critical size라는 결과들이 보고되었다.^[64,65,66] 즉, 상전이온도에 영향을 미칠 수 있는 critical size가 20nm이하의 크기라고 가정할 때, 본 연구에서의 나노와이어 굵기는 최소 62nm정도로 상대적으로 굵기 때문에 size effect 가 관찰되지 않았다고 판단할 수 있다. 20nm이하의 굵기를 가지는 나노와이어의 합성 및 그에 따른 특성연구가 필요하며, 현재적으로 보고되고 있는 sputtering, PVD, Thermal transport method, hydrothermal method 등의 방법으로는 20nm이하의 굵기를 가지는 나노와이어를 합성할 수 없기 때문에 합성법 자체에 대한 연구 또한 필요하다. Whittacker 그룹에서 보고한 나노로드의 Tc의 변화는 size effect에 의해서라기보다 나노와이어, 나노로드가 만들어 지는 메커니즘에 더 큰 영향을 받지 않았나 예상할 수 있다. Whittacker 그룹에서 보고된 약 200nm 굵기를 갖는 나노로드의 경우, DSC의 cooling peak이 32.4℃까지 떨어지는데 반해 본 연구에서 제조한 나노와이어는

비슷한 굵기를 가짐에도 불구하고 Tc의 cooling peak이 59℃에서 60℃사이의 값을 갖는 것은 나노재료의 size가 Tc에 미치는 영향보다 합성시 사용된 용매가 Tc에 미치는 영향이 더 크다는 것을 말해준다고 볼 수 있다. 즉, 나노와이어가 분화될 때 분화 과정에서 intercalation되어 있다가 빠져 나오는 용매의 영향으로 Tc의 변화가 일어났다고 여겨지지만 이것에 대한 추가적인 연구가 필요하다. Whittacker group에서 보고한 나노로드 중 propanol을 첨가한 경우와 butanediol을 첨가한 경우 로드와 굵기가 약 200nm로 거의 비슷하다. 그럼에도 불구하고 propanol을 첨가한 경우, 벌크 샘플과 같은 상전이 온도를 가지는 반면 butanediol의 경우, 벌크에 비해 훨씬 낮아진 상전이 온도를 나타내었다는 것은 size가 Tc에 영향을 미치는 것이 아니라 다른 요인이 작용하고 있다는 것을 뒷받침해준다.

나노와이어의 DSC결과를 살펴보면 bulk에 비교해 볼 때, DSC Peak의 broadening이 생긴 것을 관찰할 수 있다. 이는 나노와이어의 경우, 파우더나 벌크에 비해 상전이 자체가 급격히 일어나지 않고 비교적 서서히 일어난다는 것을 의미한다. DSC peak의 broadening은 VO_2/SiO_2 composite, $\text{VO}_2/\text{montmorillonite}$ composite에서 보고가 되고 있다.^[56] 위 보고에서는 core-shell 구조의 composite물질에서 온도변화에 따른 상전이가 일어날 때, 다른 물질의 surface위에 올라가 있는 VO_2 가 surface morphology와 lattice mismatching에 의해 VO_2 상전이 거동과 다른 거동을 보인다고 설명하고 있다. Composite VO_2 의 상전이가 한번에

진행되지 않고 일부는 상전이에 필요한 핵생성이 이루어지고 일부는 이루어지지 않음으로 double peak과 peak broadening이 일어난다고 보고하였다. 본 연구에서 나노와이어가 다발로 존재하기 때문에 상전이 시 상의 핵 생성 및 성장이 나노와이어들의 interaction에 의해 영향을 받았다고 판단할 수 있다. VO_2 가 이차상을 가지기 때문에 넓어지는 경우도 생각해 볼 수 있지만, 각기 다른 두상이 존재하는 경우, DSC 측정 시 존재하는 상의 종류에 따라 peak이 각각 따로 나타나기 때문에 $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ 사이에 존재하는 VO_2 (M/R) phase에 관련된 peak 외에 다른 온도에서 peak이 존재해야 한다. 존재 가능한 2차상인 V_2O_5 인 경우, DSC peak이 관찰 되려면 녹는점 온도인 650°C 까지 온도를 올려서 측정해야 한다. 이차상이 존재한다고 해도 VO_2 (M/R) phase peak과는 관계 없이 다른 온도 구간에서 별개로 peak이 관찰되기 때문에 이차상이 VO_2 의 상전이 거동에 영향을 미쳤다고 보기는 힘들다. 일반적으로 DSC의 heating 및 cooling rate가 작을 수록 물질의 T_c 변화를 정확하게 측정할 수 있기 때문에 본 실험에서는 heating 및 cooling rate를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 설정하여 측정하였다. 똑같은 샘플을 heating 및 cooling rate를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 하여 다시 측정하였을 때, [그림4-7]와 다르게 sharp한 peak을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이를 통하여 peak의 broadening이 이차상에 의한 것이 아니라는 것을 확인하였다.



[그림4-7] VO₂ 나노와이어의 DSC data

	heating(℃)	cooling(℃)	Tc (℃)
170℃ 3days	61.4	69.0	65.2
200℃ 3days	61.5	66.9	64.2
220℃ 3days	62.1	66.9	64.5
220℃ 7days	61.6	68.8	65.2

[표4-1] 나노와이어 굽기에 따른 heating 및 cooling 시 상전이 온도

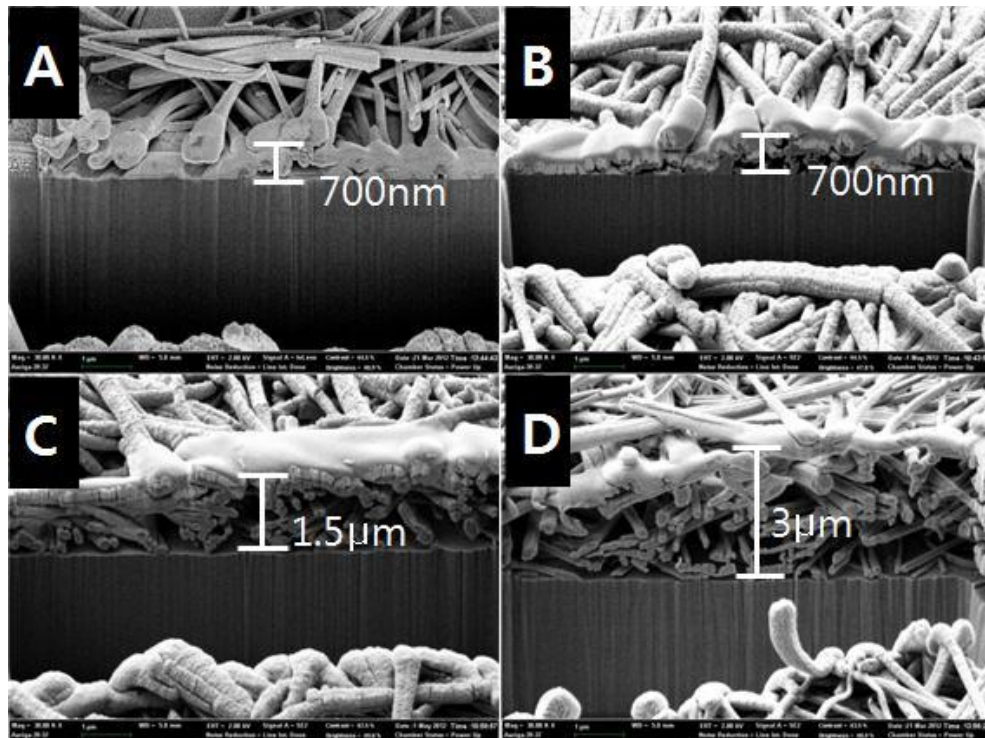
4-5. VO₂ 나노와이어 coating의 두께분석

VO₂ nanowire의 크기 변화에 따른 투과도 특성에 영향을 알아보기 전에, 투과도 특성에 영향을 미치는 두께를 알아보려고 하였다. 도포된 샘플들의 두께 측정 실시하였으며, 이를 위하여 FIB(Focused Ion Beam)로 파단하였다. 파단 후 깎인 단면의 FE-SEM 분석을 실시하였다.

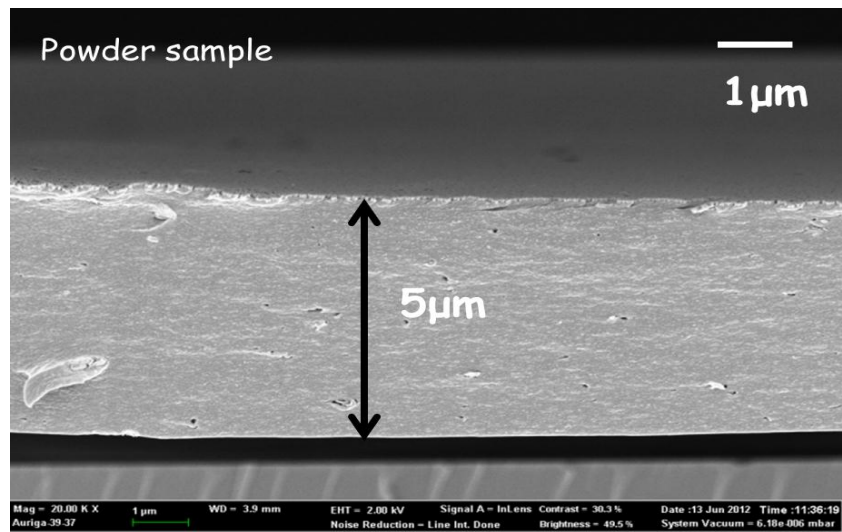
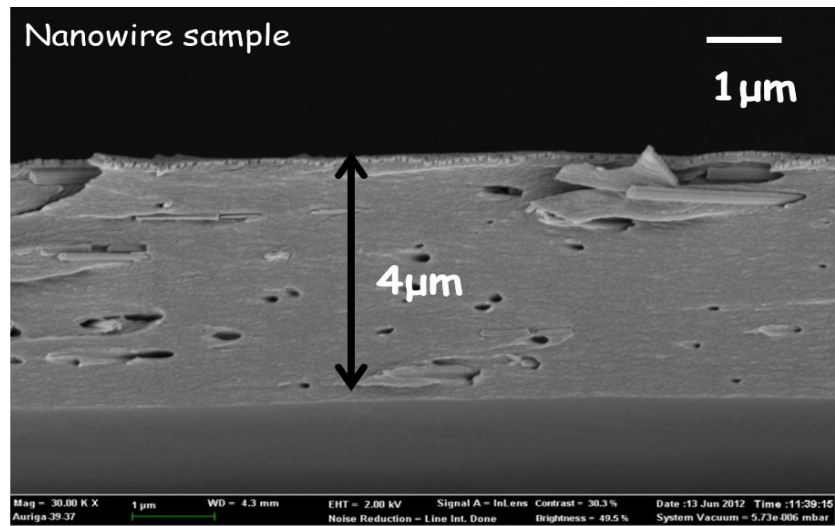
Fused silica 기판 위에 Air gun spraying 방법을 이용하여 나노와이어를 도포하였고, 220℃에서 3일동안 생성한 VO₂ 나노와이어 0.0426mg/ml 농도에 100번 도포했을 때 두께가 [그림4-9]와 같았다. [그림4-10]은 220℃에서 3일동안 생성한 VO₂ 나노와이어 0.0852mg/ml의 졸을 기판 위에 100번 도포하여 만든 나노와이어 sample의 두께를 나타낸 그림이다. 0.0852mg/ml의 농도 이하인 졸을 도포할 때 기판표면을 완전히 덮는 나노와이어 sample은 얻지 못하였다. 뿌리는 횟수가 100번 일 때, ion beam에 의해 나노와이어가 일부 녹아버리는 현상이 관찰이 되었다. [그림4-8] 본 연구에서 실험한 전체 농도에 따른 두께의 변화는 명확하게 확인하지 못하였지만 농도가 증가하였을 때는 기판의 비어있는 부분에 나노와이어가 채워지면서 나노와이어가 상당히 두껍게 쌓인다는 것을 확인할 수 있었다.

PU와 나노와이어를 혼합하여 제조한 sol을 이용하여 만든 composite coating의 경우, 약 4-5μm두께의 coating을 얻을 수 있었으며,

전체적으로 고른 두께를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.



[그림 4-8] 나노와이어를 도포한 coating 단면의 FE-SEM Image(A: 220℃, 3days에서 합성, 농도: 0.0426mg/ml , 도포수: 100번 / B: 220℃, 3days에서 합성, 농도:0.0426mg/ml , 도포수: 200 번/ C: 220℃, 3days에서 합성, 농도:0.0426mg/ml, 도포수: 300번/ D: 220℃, 3days에서 합성, 농도: 0.0852mg/ml, 도포수: 200 번)



[그림 4-9] 나노와이어를 이용한 polymer composite coating 단면의 FE-SEM Image(위:나노와이어 샘플, 아래: 파우더 샘플)

4-6. VO₂ 나노와이어를 이용한 coating의 투과도 특성

VO₂ 나노로드 또는 나노와이어의 thermo-chromic 특성을 살펴보기 위해서는 나노와이어를 기판 위에 도포시키는 작업과 도포시키는 졸의 농도와 도포횟수에 따른 투과도 특성을 살펴볼 필요가 있다. 또한 VO₂(M) 상을 가지는 파우더를 이용하는 경우와 비교했을 때, 어떠한 차이점이 있는지 비교함으로써, 나노와이어를 thermo-chromic coating에 이용할 때, 어떠한 특성을 나타내는지 알아보고자 하였다. 또한 fused silica 위에 직접 뿌린 thermo-chromic 나노와이어에서 관찰된 광학적 특성연구를 바탕으로, PU(Poly Urethane)와 VO₂ 재료를 섞은 폴리머졸을 제조하였다. 폴리머 코팅 시, VO₂ 나노와이어를 이용했을 경우와 VO₂파우더를 이용했을 때, 광학적 특성 차이를 살펴 보고자 하였다.

본 연구에서는 졸의 농도와 도포횟수에 따른 VO₂나노와이어 필름의 근적외선 투과도 변화를 살펴보았다. 투과도 측정은 UV-VIS-Spectroscopy(Varian Cary 5000) 장비로 상온과 80℃의 온도에서 각각 측정을 하였다.

기존에 보고된 sputter, CVD, PLD 등으로 증착하여 만든 single layer의 VO₂ 박막의 경우, 막이 가지는 높은 흡수도와 반사도로 인해 가시광영역대의 광투과도가 40%미만인 것으로 보고되고 있다^[61,62]. 본 연구에서 VO₂ 나노와이어를 이용하는 경우, 졸이 0.0426mg/ml,

0.0852mg/ml, 0.1278mg/ml의 농도를 가질 때 200번 이상 도포한 샘플들이 40%미만의 광 투과도를 나타냈다. 주목할 만한 점은 기존에 박막에서 보고되고 있는 40%미만의 가시광 투과도는 각각 박막의 두께가 150nm에서 250nm 사이의 두께를 가질 때의 값이라는 점이다. [38,61,62]

박막의 경우와 다르게 나노와이어를 이용한 경우, 나노와이어의 두께가 700nm 이상의 두꺼운 두께임에도 불구하고 150nm에서 250nm 두께의 박막과 비교해 비슷한 가시광 투과도를 보였다.

[그림4-11]에서 볼 수 있듯이 도포하는 졸의 농도가 0.0426mg/ml일 때, 도포횟수가 증가함에 전체적인 투과도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 200번 도포한 샘플부터 급격하게 적외선영역에서의 투과도 차이가 커졌다. 이를 FE-SEM image를 통해 살펴보았다. [그림4-15], [그림 4-16]을 보면 졸의 농도 증가 및 뿌린 횟수가 증가에 따라 기판 위에 분포하는 나노와이어들이 많아지는 것을 확인할 수 있다. 기판 표면이 대부분이 분산된 나노와이어들로 채워지기 때문에 빛이 그대로 기판을 통과하는 부분이 줄어들고 나노와이어를 통과하게 됨으로 적외선의 투과 정도가 감소 되었다고 예상할 수 있다.

[그림 4-12]와 [그림 4-13]는 도포시키는 졸의 농도가 각각 0.0852mg/ml, 0.1278mg/ml일 때 투과도 변화를 나타낸 그림으로 졸의 농도가 2배, 3배 증가함에 따라 전체파장의 투과도는 각각 약 10%, 20%

가량 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 특히 위의 샘플들의 가시광 투과도의 경우, thermo-chromic coating에 사용되기 위해 최소한으로 요구되는 가시광 투과도인 40%이상의 값과는 다소 떨어지는 30%미만의 투과도를 나타내었다.

다음 [표4-2] 에서는 나노와이어 줄의 농도 및 도포 횟수에 따른 투과도 차이를 보여주고 있다. 0.1278mg/ml의 농도에서 200번 도포 시 적외선 투과도 차이가 가장 많지만 가시광 투과도가 10%미만이기 때문에 가시광영역의 투과도가 30%-40%의 값을 갖는 0.0426mg/ml의 줄을 200번 도포한 시편을 가장 최적의 광투과도를 갖는 조건으로 선정하였다.

최근 나노 VO₂를 Thermo-chromic coating에 이용한 논문이 Yanfeng Gao 그룹에서 발표되었다.^[63] 이 그룹에서는 PET 기판 위에 VO₂/SiO₂ core-shell structure를 가지는 nanoparticle을 도포시켜 기능성 필름을 제조하였다. 위 논문에서는 폴리머에 포함된 VO₂/SiO₂ 파티클의 양에 따라 고농도, 저농도의 두가지 시편의 투과도 결과를 제시하고 있다. 두가지 시편의 가시광 투과도를 살펴보면 상대적으로 저농도의 시편(Sample2)이 60%정도이고 고농도의 시편(Sample1)이 30%-40%사이의 투과도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 1500nm에서의 광 투과도 차이가 각각 Sample 1이 40.1%, Sample 2가 23.3%로 보고되었다. 하지만 2500nm에서의 광투과도는 Sample 1이 26.5%, sample 2가 12.3%로 0.0426mg/ml의 농도의 줄을 200번 도포한 시편에서 나타낸

37.2%에 비해 현저히 낮은 값이다. 하지만 전체적인 성능을 정확하게 비교하기 위해서는 적외선 영역대에서 ΔT_{sol} (적외선 차단효율)을 계산하는 것이 필요하다.

[그림 4-14]는 VO₂ 일반 파우더를 볼밀링 후 졸을 만들어 도포하였을 때, 졸의 농도에 따른 투과도 변화를 나타내고 있는 그림이다. 나노와이어의 경우와 비교하기 위해, 나노와이어의 조건과 같은 농도의(0.0426mg/ml, 0.0852mg/ml, 0.1278mg/ml) 졸을 제조하였고, Air gun spray방법으로 기판 위에 200번 도포하였다. 위 그림에서 볼 수 있듯이, 적외선 투과도의 차이가 10% 내외로 같은 농도의 나노와이어를 이용하는 경우와 비교할 때, 적외선 차단율이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 VO₂ thermo-chromic film의 porosity가 광학적인 특성에 영향을 미쳤기 때문이라고 볼 수 있다. VO₂ film내에 존재하는 pore사이 빈 공간에 존재하는 공기(air)는 VO₂ 다층박막에서 thermo-chromic 특성을 결정짓는 가시광 투과도 T_{lum} 과 적외선 투과도의 효율을 나타내는 ΔT_{sol} 에 영향을 미친다고 알려져 있다.^[38,57] 또한 VO₂ 나노파티클의 크기가 20-70nm의 크기를 가지며 15-80nm의 nanopore를 가지는 VO₂ 필름의 경우, 나노파티클 사이에 존재하는 pore에 의해 필름의 refractive index가 감소하여 기존의 결과와 비교해 가시광 투과도의 향상 및 적외선 차단 효율이 증가된 결과가 보고되고 있다.^[58]

[그림4-15]은 나노와이어 졸의 농도가 증가함에 따라 기판 위에

올라가는 나노와이어의 분포 정도를 나타내고 있는 그림으로, 나노와이어의 농도가 증가함에 따라 나노와이어와 나노와이어 사이에 존재하는 빈 공간이 차지 하는 면적이 감소하는 것을 확인할 수 있다. [그림4-15]의 A에서 볼 수 있듯이, 광 투과도 측정결과, thermo-chromic 특성이 가장 좋게 나타난 0.0426mg/ml 농도의 200번 도포한 나노와이어 필름의 경우, 나머지 두 샘플과 비교할 때, 나노와이어로 덮여 있지 않은 부분의 면적이 가장 넓다는 것을 확인할 수 있다.

파우더를 포함한 졸을 도포시킨 경우에는, 파우더의 농도에 따라 기판 위에 형성된 VO_2 판상들이 많아지며, 박막의 표면이 거칠어 지는 것을 관찰할 수 있다. [그림4-16] 파우더를 도포시킨 경우, 열처리 과정에서 판상의 형태로 agglomeration이 되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 판상들이 기판 전체를 덮고 있는 것을 확인할 수 있었다. [그림4-17], [그림4-18]

파우더를 포함하는 졸의 분산시킨 결과와 나노와이어를 포함한 졸의 분산시킨 결과를 비교하고자 하였으나, 파우더를 이용한 샘플의 경우, 두께는 약 50nm의 두께로 나노와이어를 이용한 경우와 직접적인 비교가 어려웠기 때문에 분사를 통한 방법대신 폴리머 composite coating을 제조하여 비교하고자 하였다. 40%이상의 높은 가시광 투과도를 가지는 coating을 하기 위해서는 나노와이어의 졸의 분산성을 증가시켜 최대한 뭉치지 않는 졸을 만드는 작업이 필요하다. 나노와이어를 폴리머 또는 기타 유리기판

위에 도포하여 코팅을 할 때, 나노와이어가 덮지 않은 pore의 면적을 충분히 확보하면서 균일하게 나노와이어를 도포할 수 있어야 한다. 이를 위해 저농도에서 정량적 분사가 가능하고 시간에 따라 나노와이어 박막 두께를 conformal하게 조절할 수 있는 Air gun spray 장비를 이용해야 한다. 나노와이어 농도 및 도포 시간에 따른 나노와이어 필름의 특성을 연구할 필요가 있다.

본 연구에서는 나노와이어를 이용한 thermo-chromic coating을 제조하고 투과도 특성을 분석하였다. PU(Poly Urethane) 5ml에 0.3mg의 VO_2 nanowire를 넣고 ultra-sonification을 통해 composite sol을 제조하였다. 이를 Spin-coating방법을 통해서 composite coating을 제조하였다. 3000rpm에서 20초동안 spin-coater를 이용하여 coating을 하였으며, 투과도 측정 결과, 다음 [그림4-19]의 투과도 값을 얻을 수 있었다. 나노와이어를 포함한 샘플의 경우, 1500nm에서 약 10%의 적외선 차단율을 나타내었으며 가시광 영역 투과도가 spin coating을 한번 시행했을 경우(3000rpm, 20초), 약 60%정도의 값을 나타내었다. 파우더를 포함한 샘플의 경우, 나노와이어 포함한 샘플에 비해 약 85%의 비교적 높은 가시광 투과도를 보였으며, 1500nm에서 약 2%미만의 낮은 적외선 차이를 보였다. 위의 결과는 나노와이어가 파우더에 비해 더 높은 흡수도를 갖기 때문이라고 판단할 수 있다. 그 이유를 다음 관계식을 통해 확인 할 수 있다.

$$\textcircled{1} \quad f(\epsilon_p - \epsilon / \epsilon_p + K\epsilon) + (1-f)(\epsilon_m - \epsilon / \epsilon_m + K\epsilon) = 0 \quad [54]$$

$$\textcircled{2} \quad \epsilon_p = \frac{\epsilon[f(1+K\epsilon) + (1-f)K(\epsilon-1)]}{f(1+K\epsilon) + (1-f)(1-\epsilon)} \quad [54]$$

$$\textcircled{3} \quad \hat{\epsilon} = \hat{n}^2 \quad [54]$$

①식은 Bruggeman effective medium approximation(Bruggeman EMA)로, 나노구조재료의 volume fraction과 물질의 permittivity의 관계를 설명하는 식으로 ϵ_p 는 particle의 volume fraction, ϵ 는 composite permittivity, ϵ_m 은 matrix permittivity, K 는 geometric factor를 의미한다. 위 식을 이용하여 ϵ_p 에 대해 정리하면 ②식을 유도할 수 있다. complex permittivity와 complex refractive index는 ③식의 관계를 가지고 있으며, 이를 ②식에 적용시키면 나노재료의 refractive index와 absorption coefficient를 계산할 수 있다. Baxter 그룹은 위 관계식을 이용하여 ZnO 박막 및 나노와이어, 나노파티클의 absorption coefficient와 refractive index를 계산하였다.^[54] 그 결과, [그림4-22]에서 볼 수 있듯이 흡수도 및 굴절률이 나노와이어의 경우가 나노파티클에 비해 더 높다는 결과를 보고하였다. 위 논문에서 ZnO 나노와이어는 굵기가 100~200nm, 길이가 4 μ m의 크기를 가졌으며, 나노파티클의 경우, 크기가 20~100nm의 크기를 가진다고 보고하였다. volume fraction의 경우, plan view scanning

electron microscopy를 이용하여 측정하였으며, 나노와이어가 약 60%, 나노파티클이 약 50%의 값을 가진다고 보고하였다.

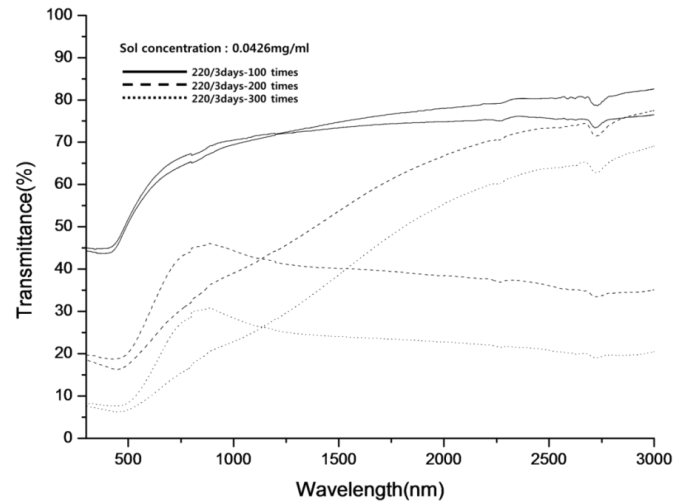
제조한 composite coating의 표면을 FE-SEM을 통해 관찰하였다. 파우더를 이용한 샘플의 경우, PU 5ml에 0.3mg의 VO₂파우더를 섞어 졸을 제조하였다. 폴리머 coating 표면은 대체적으로 매끈하였으며, 크기가 125nm정도의 나노파티클이 표면에 존재하는 것을 관찰하였다. [그림4-20] 나노와이어를 이용한 샘플의 경우, 나노와이어가 PU폴리머에 덮여있는 형태로 존재하였으며, 200nm 이하의 크기를 가지는 본래의 와이어보다 두꺼운 약 450nm의 굵기를 나타내는 것을 확인하였다.[그림4-21] 5ml의 PU에 0.3mg의 나노와이어를 첨가한 샘플(그림4-21, A)과 5ml의 PU에 0.6mg의 나노와이어(그림4-21, B)를 첨가한 경우를 관찰하였다. [그림4-21]에서 볼 수 있듯이 농도에 따라 다른 표면을 가지는 이유에 대해서는 명확한 이유를 찾아내지 못하였다. 이를 알아보기 위해서는 나노와이어의 농도변화에 따라 표면이 어떻게 달라지는지에 관한 연구를 체계적으로 진행해야 될 것이다.

본 연구에서는 나노와이어를 이용한 polymer composite coating의 두께는 약 4 μ m이며, 5 μ m 의 두께를 가지는 powder를 이용한 composite coating에 비해 더 얇은 두께를 가진 다는 것을 FIB 결과를 통해 확인하였다. [그림4-9]

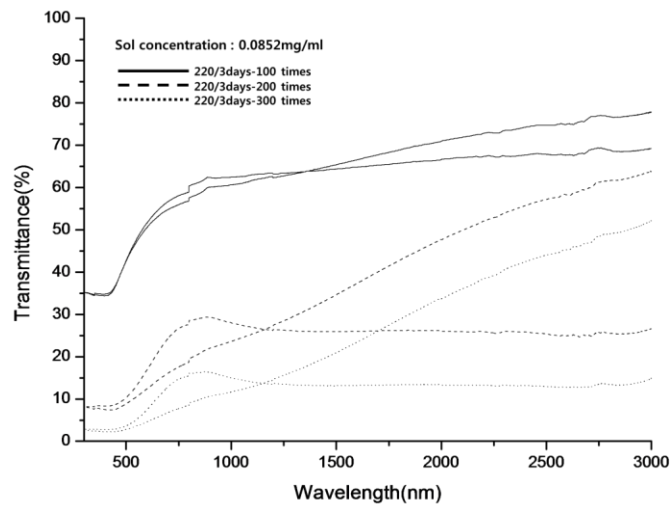
나노와이어를 이용한 경우 두께가 더 얇은데도 불구하고 나노와이어

composite coating의 전체적인 투과도가 떨어지는 결과를 관찰할 수 있었다. 그 이유 또한 두께의 영향보다 나노와이어가 파우더에 비해 상대적으로 높은 volume fraction 및 흡수도가 광 투과도에 더 큰 영향을 미치기 때문이라고 판단하였다. 나노와이어를 composite coating에 이용했을 때, 파티클을 이용하는 경우와 비교해 어떤 점에서 이점이 있는지 더 명확하게 알아볼 필요가 있으며, 이를 위해서는 파티클의 양, 나노와이어의 양, 폴리머의 양, 그리고 첨가제의 양에 따른 체계적인 실험이 뒷받침 되어야 한다.

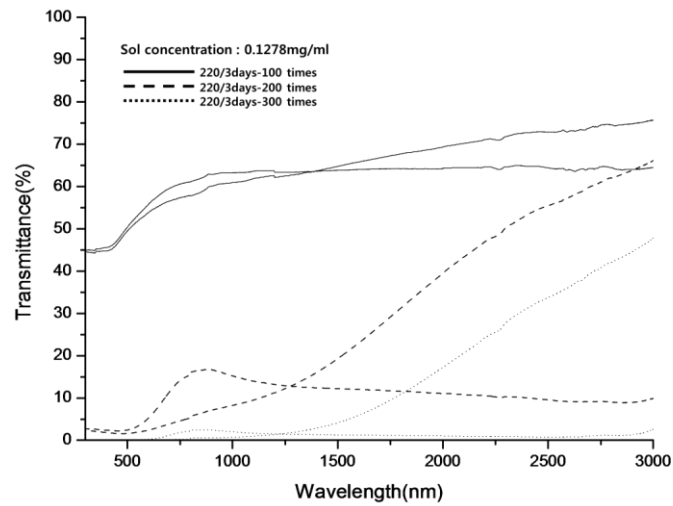
나노와이어 composite coating의 경우, 실질적인 thermo-chromic composite coating에 사용되기에는 가시광투과도 및 적외선 차단율이 매우 낮다. 이를 개선하기 위해서는 PU의 양 조절 및 PU와 나노와이어의 분산성을 향상시킬 수 있는 기타 첨가제에 따른 투과도 특성에 대한 연구가 진행되어야 한다.



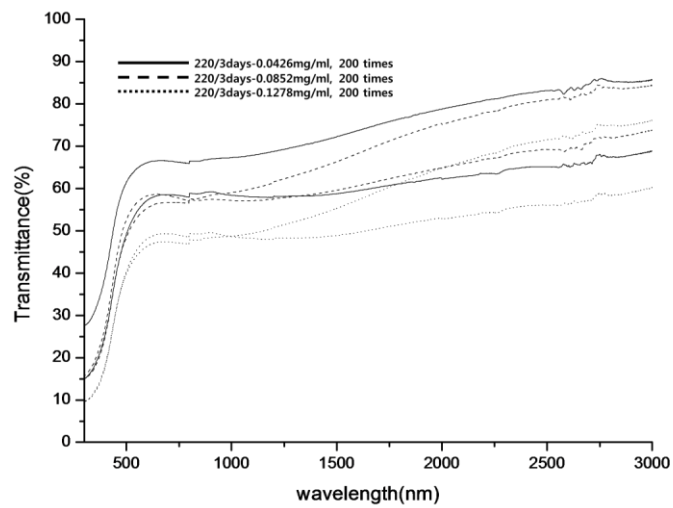
[그림 4-11] 220℃에서 3일 반응시킨 나노와이어가 0.0426mg/ml 농도로 들어간 졸을 도포시킨 샘플의 투과도



[그림 4-12] 220℃에서 3일 반응시킨 나노와이어가 0.0852mg/ml 농도로 들어간 졸을 도포시킨 샘플의 투과도



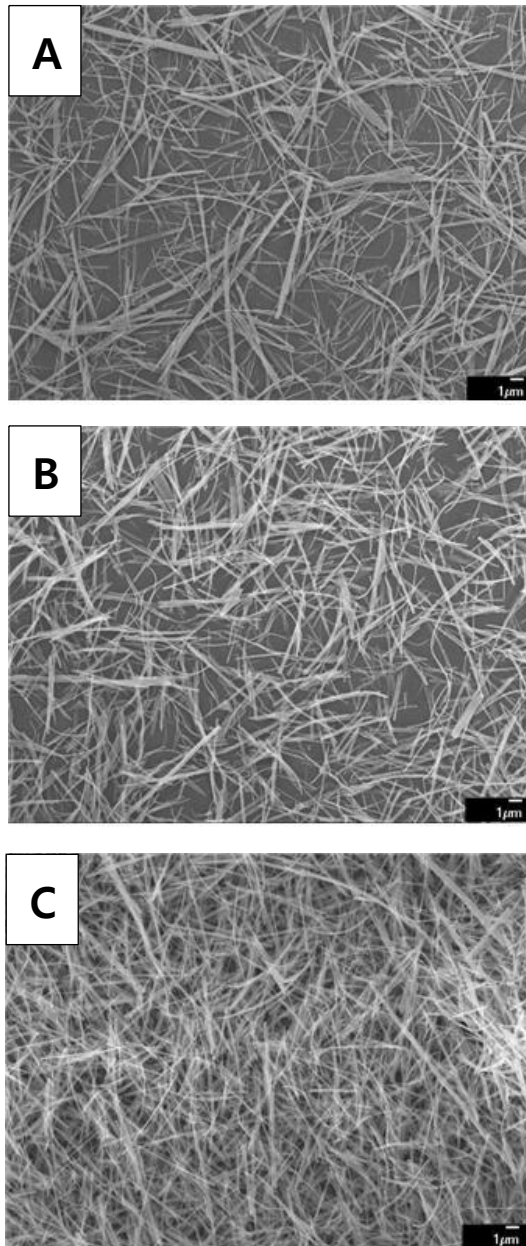
[그림 4-13] 220℃에서 3일 반응시킨 나노와이어가 0.1278 mg/ml 농도로 들어간 졸을 도포시킨 샘플의 투과도



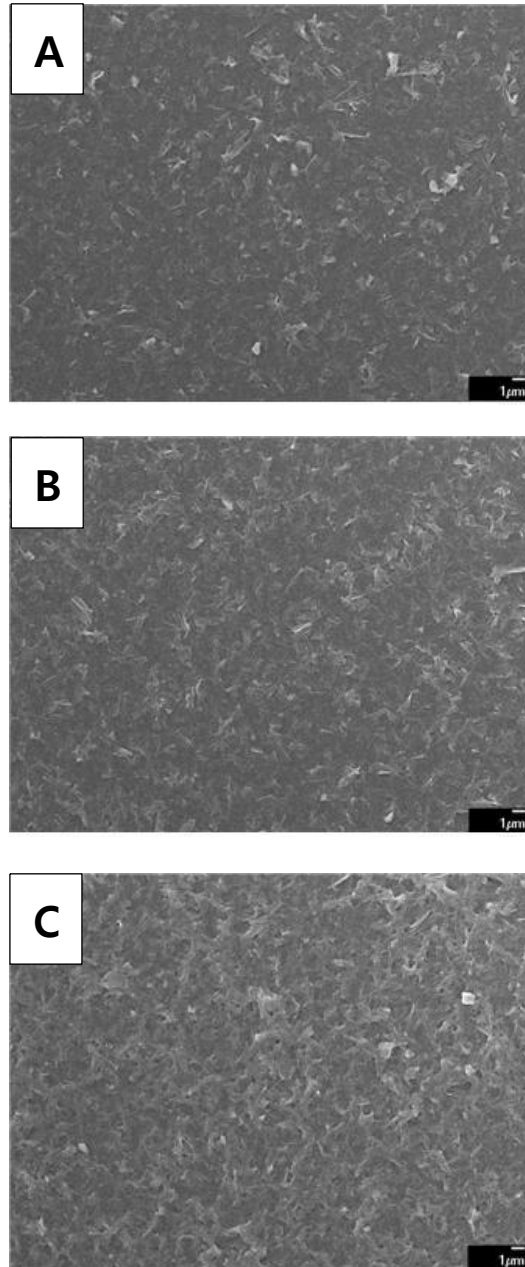
[그림 4-14] 파우더를 포함한 각기 다른 농도의 졸을 기판 위에 200번 도포시킨 샘플의 투과도

Concentration	Number	T ₂₅₀₀ at 25°C(%)	T ₂₅₀₀ at 80°C(%)	ΔT ₂₅₀₀ (%)
0.043mg/ml	200	73.3	36.06	37.3
Visible %T=40				
0.043mg/ml	300	63.8	20.8	43
Visible %T=30%				
0.085mg/ml	200	57.2	13	44.2
Visible %T=30%				
0.085mg/ml	300	44	13	31
Visible %T=17%				
0.128mg/ml	200	55.5	10	45.9
Visible %T=20%				
0.128mg/ml	300	33.7	0.7	33
Visible %T=0%				

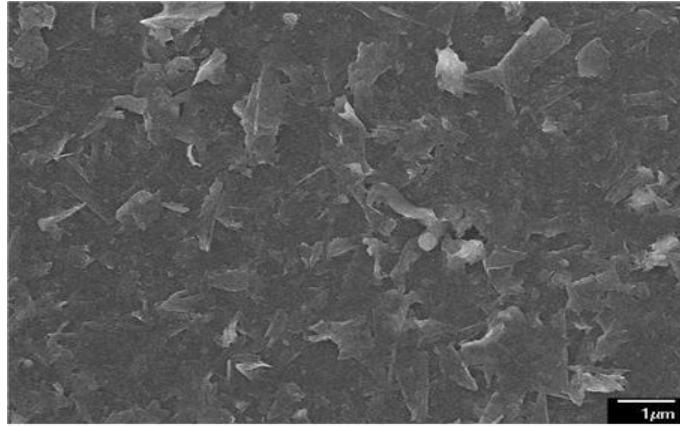
[표4-2] VO₂ 나노와이어 졸의 농도 및 도포 횟수에 따른 투과도 차이



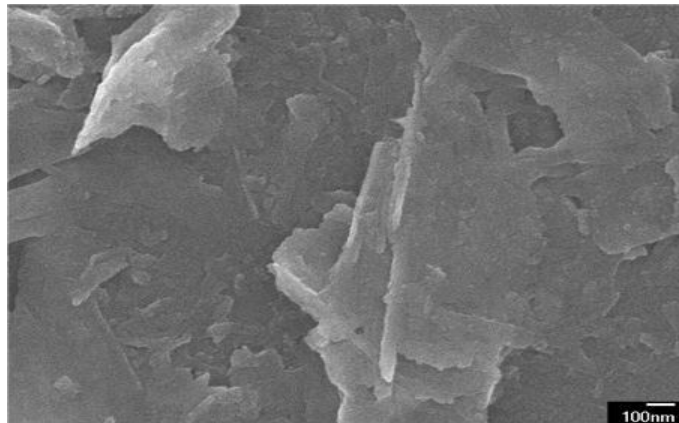
[그림 4-15] VO_2 나노와이어를 포함한 농도가 각각 다른 졸을(위로부터 A=0.0426 mg/ml, B=0.0852 mg/ml, C=0.1278 mg/ml) 기판 위에 200번 도포시킨 샘플의 FE-SEM 이미지



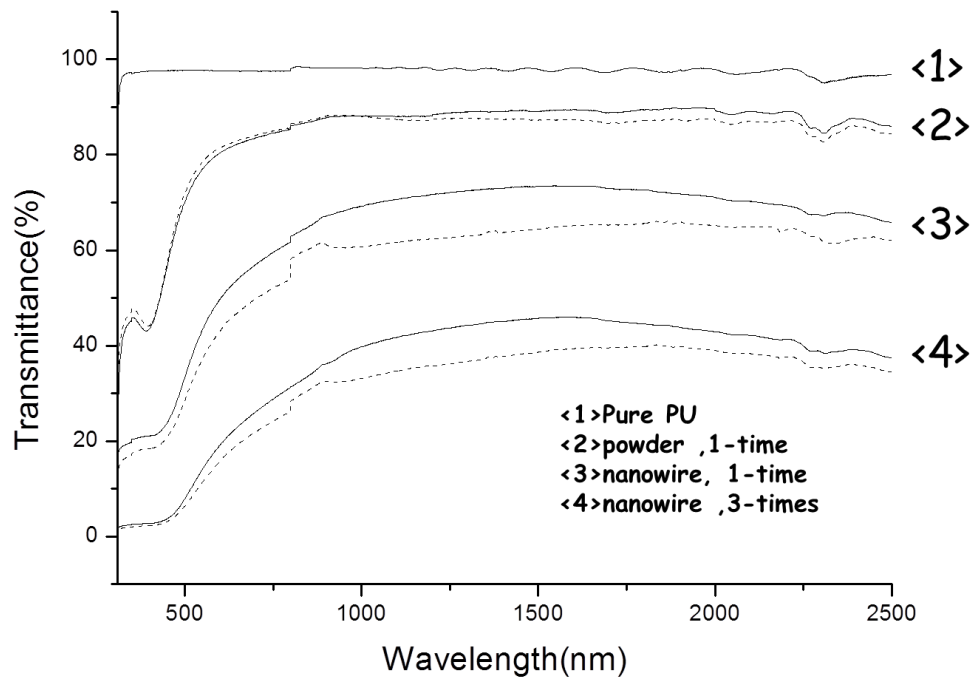
[그림 4-16] VO_2 파우더를 포함한 농도가 각각 다른 졸을(위로부터 A=0.0426 mg/ml, B=0.0852mg/ml, C=0.1278mg/ml)기판 위에 200번 도포시킨 샘플의 FE-SEM 이미지



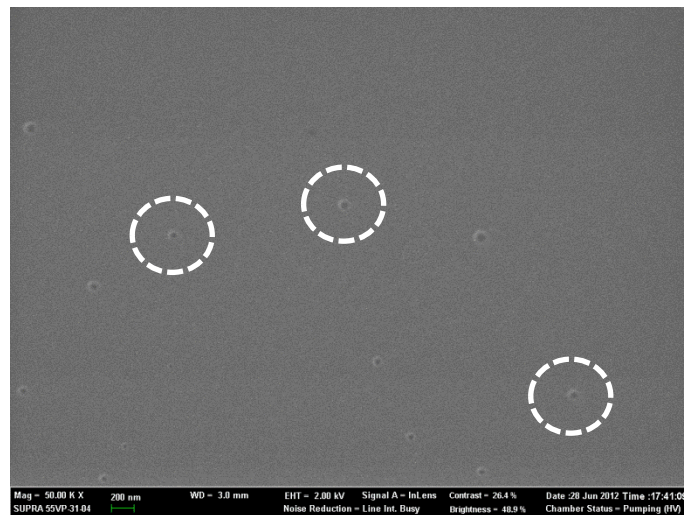
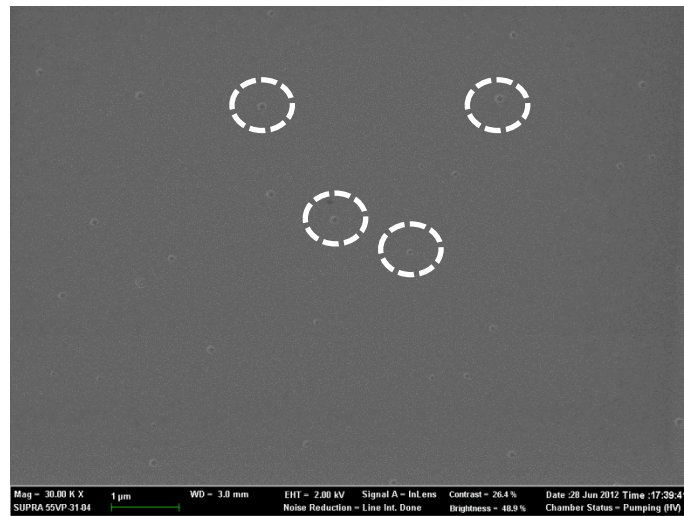
[그림 4-17] VO₂ 파우더를 포함한 0.0426 mg/ml의 졸을 기판 위에 200번 도포시킨 샘플의 FE-SEM 이미지(10000배)



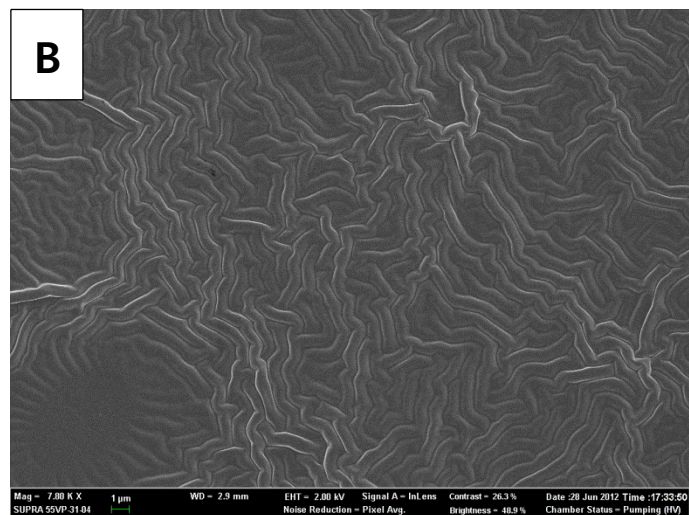
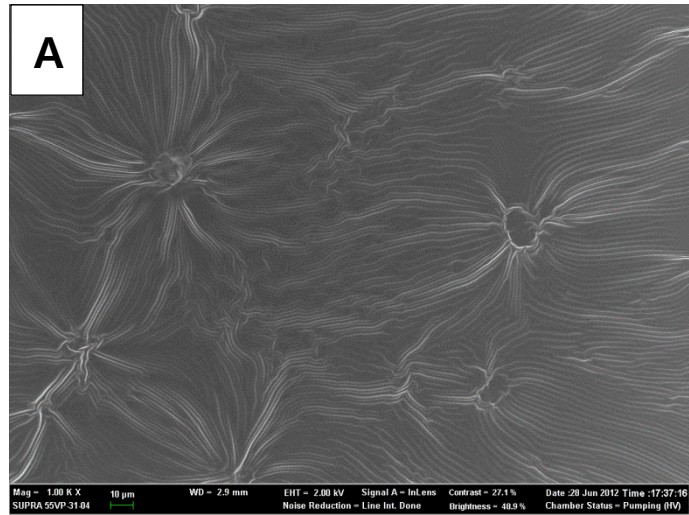
[그림 4-18] VO₂ 파우더를 포함한 0.0426 mg/ml의 졸을 기판 위에 200번 도포시킨 샘플의 FE-SEM 이미지(50000배)



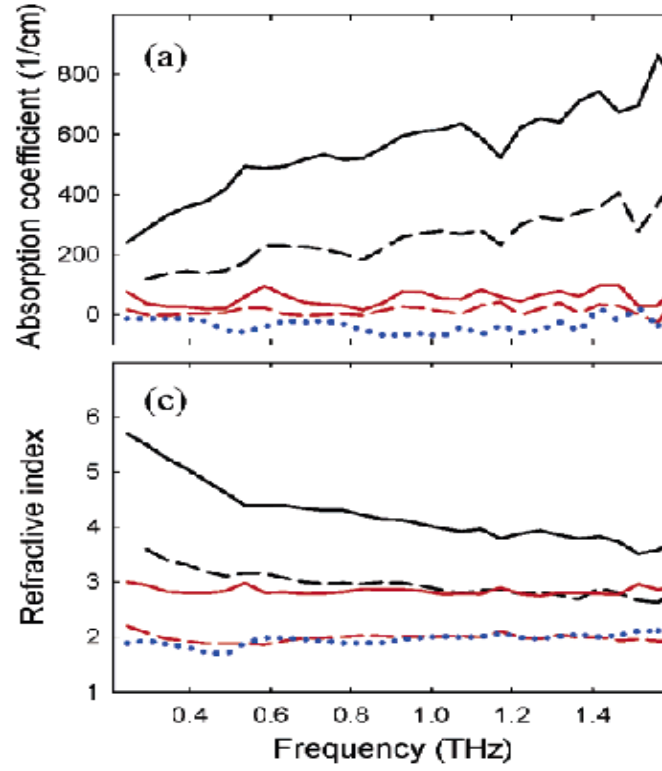
[그림 4-19] Sol-gel 법을 이용하여 제조한 PU/VO₂ 나노와이어 composite coating의 투과도(실선: 상온, 점선: 80℃)



[그림 4-20] VO_2 파우더 이용한 PU(Poly Urethane) composite coating의 표면이미지 (Dotted circle: VO_2 파우더, 졸농도: 0.06mg/ml)



[그림 4-21] VO_2 나노와이어 이용한 PU(Poly Urethane) composite coating의 표면이미지(A: 졸농도 0.06mg/ml, B: 졸농도 0.12mg/ml)



[그림 4-22]^[54] (a) Absorption coefficients and (c) refractive indices of ZnO/air composite (left column) ZnO values are extracted from the composite data using the reverse EMA. Solid lines are for ZnO films, dashed lines for nanowires, and blue dotted lines for nanoparticles. Black lines refer to as-grown samples, and red lines refer to annealed samples.

4-7. VO₂ 나노와이어의 전기적 특성

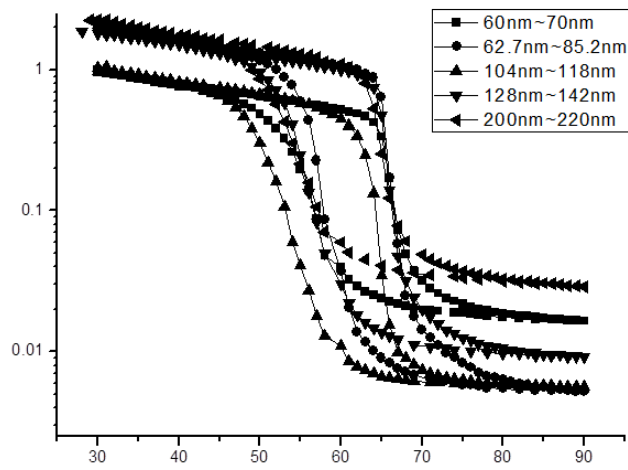
1-D의 VO₂의 경우, R phase에서 M phase로의 상전이에 필요한 자유 에너지가 벌크나 파우더의 자유에너지 보다 더 크다고 알려져 있다. Cooling시 compressive strain에 의해 MIT(Metal-Insulating-Transition)를 쉽게 일어날 수 있게 해주는 역할을 하는 M2 phase 형성의 억제되기 때문이라고 알려져 있다. 본 연구에서는 나노와이어의 저항측정을 통해 Tc의 변화가 생기는지 확인하고 상전이 온도가 벌크와 파우더에 비해 어떻게 달라지는지 알아보려고 하였다. 또한 VO₂ 나노와이어의 상전이 거동을 살펴보고자 하였다.

저항 측정은 0.1278mg/ml의 VO₂ nanowire 졸을 fused silica기판 위에 300번 도포하여 측정을 하였다.

도포된 나노와이어는 열처리를 통해 pure VO₂(M) phase로 만들었고 silver paste를 기판 모서리에 발라주어 측정 시 contact저항을 줄여주고 저항 측정을 하였다.

[그림4-14]에서 볼 수 있듯이 전기저항의 값이 약 100배정도 변화하였고, 상전이 온도는 64℃-65℃로 DSC결과와 비슷함을 알 수 있었다.

나노와이어의 굵기를 증가 시키게 되면 기판과 nanowire 사이에 interface가 더 넓어지게 됨으로 Mott transition이 일어날 때 기판의 영향을 더 많이 받아 nanowire와 기판 사이에 더 큰 stress가 걸리게 될 것이라고 예상할 수 있다. Rutile phase에서 Monoclinic phase가 될 때 interface에서의 strain이 커질수록 상 전이에 필요한 자유에너지가 커져 상 전이가 어려워지기 때문에 더 낮은 온도에서 transition이 일어나게 될 것이라고 기대하였다. 그러나 본 연구에서 측정한 온도-저항 그래프를 살펴보면 나노와이어 굵기차이에 따른 상전이 온도차이가 거의 없다는 것을 볼 수 있다. 이것은 위의 DSC결과에서 설명하였듯이 상전이의 급격한 변화를 수반할 수 있는 critical size에 비해 나노와이어의 size가 훨씬 더 크기 때문에 굵기변화에 따른 T_c 변화가 생기지 않았다고 여겨진다. 또한 본 연구에서 실험한 나노와이어 샘플의 경우, 나노와이어들이 network형태로 얹혀있기 때문에 기판에 의한 stress가 상전이에 미치는 효과가 single 나노와이어의 경우에 비해 미미하기 때문에 위와 같은 결과가 나왔다고 판단하였다.



[그림 4-14] Nanowire film의 저항 측정 결과

5. 결 론

VO_2 는 68°C 에서 $\text{VO}_2(\text{M})$ 상에서 $\text{VO}_2(\text{R})$ 상으로 상전이가 일어난다. 상전이가 일어남에 따라, 전기저항과 적외선 투과도가 급격히 변화하여 thermo-chromic smart window에 적용될 수 있는 유망한 재료이다.

VO_2 가 thermo-chromic smart window에 적용되기 위해서는 상전이 온도의 제어가 필요하다. 이러한 제어는 도핑(Doping), 재료에 가해지는 잔류응력에 의해 제어 된다고 보고 되고 있으며, 최근에서는 VO_2 재료의 크기가 나노사이즈가 되었을 때 상전이 온도가 줄어들며 나노재료의 크기가 작아질수록 transition이 일어나는 온도가 떨어 지는 현상이 보고됨에 따라 나노구조를 가지는 VO_2 에 대한 연구가 활발히 진행되었다.

본 연구에서는 수열합성법을 통해 나노와이어를 합성하였으며, 합성된 나노와이어를 thermo-chromic coating에 이용하기 위해 nanowire 필름을 제조하였다. VO_2 나노와이어를 첨가한 졸의 농도와 졸의 도포 횟수에 따른 광학적, 전기적 특성을 알아보았다. 또한 나노와이어의 굵기 변화에 따라 T_c 가 변화하는지 알아봄으로서 VO_2 의 size effect를 확인하고자 하였다.

본 연구에서는 DSC 측정, 전기저항 측정, 광 투과도 측정을 통해 나노와이어의 굵기 변화에 따른 T_c 변화를 알아보고자 하였으며, 결과적으로 VO_2 나노와이어의 경우, 나노와이어 굵기변화에 따른 size

effect가 발견되지 않았다. 이는 나노와이어의 굵기가 상전이온도 T_c 에 영향을 미칠 수 있는 임계크기(critical size) 보다 크기 때문이라고 판단하였다. 나노와이어의 size effect가 존재하는지 정확히 확인하기 위해서는 20nm이하의 균일한 굵기의 나노와이어를 합성할 수 있는 합성법에 관한 연구 및 임계크기 이하의 굵기를 가지는 single VO_2 nanowire의 저항측정이 보충이 되어야 할 것이라고 생각한다.

본 연구에서는 Air-spray법과 spin-coating법을 이용하여 만든 thermo-chromic coating의 투과도를 측정함으로서 나노와이어가 thermo-chromic coating에 응용될 수 있는지 연구하였다. 또한 나노와이어를 사용했을 때와 파우더를 이용했을 때의 차이점을 알아보고자 하였다. 나노와이어를 이용하는 경우, 나노와이어가 파우더에 비해 더 높은 흡수도를 가지기 때문에 같은 양을 넣었음에도 불구하고 전체적으로 더 낮은 투과도 및 적외선 영역에서의 투과도 차이가 발생하였다.

본 연구에서 제조한 thermo-chromic coating들은 실생활에 사용되기에는 낮은 광 투과도 및 적외선영역에서의 투과도 차이를 보였다. 약 50~60%정도의 높은 가시광 투과도를 확보하고 60%이상의 적외선영역에서의 투과도 차이를 가지는 필름으로 개선되어야 한다. 이를 위해서는 Air-gun spray방법을 이용하는 경우, 정량적 분사가 가능하고 시간에 따라 나노와이어 박막 두께를 conformal하게 조절할 수 있는 Air-gun-spray 장비를 이용한 실험이 필요하다. 저농도의 졸을 이용하여야

하며, 졸 도포 시, 나노와이어의 농도 및 시간에 따른 광학적 특성을 연구할 필요가 있다. 또한 Spin-coating을 이용하여 thermo-chromic coating을 제조할 경우, 성능향상을 위해서 PU와 VO_2 나노와이어의 배합에 따른 광투과도 및 기타 첨가제에 따른 투과도 특성을 연구함으로써 실제 활용 가능한 폴리머 필름으로 제작할 수 있을 것이라 기대된다.

6. Reference

- [1] C. Leroux, et al., “From VO₂(B) to VO₂(R): Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy” , Physical Review B, 57, 5111–5121, 1998.
- [2] Y. Muraoka, et al., “Metal–insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates” , Applied Physics Letters, 80, 583–585, 2002.
- [3] T. Mitsuishi, et al., “On the phase transition of VO₂” , Japanese Journal of Applied Physics, 6, 1060–1071, 1967.
- [4] G. Villeneuve, et al., “Propriétés physiques et structurales de la phase Cr_xV_{1-x}O₂,” Materials Research Bulletin, 6, 119–130, 1971.
- [5] C.R. Everhart and J.B. Macchesney, “Anisotropy in the electrical resistivity of vanadium dioxide single crystals,” Journal of Applied Physics, 39, 2872–2874, 1968.
- [6] I. Kitahiro, et al., “Shift of transition temperature of vanadium dioxide crystals” , Japanese Journal of Applied Physics, 6, 1023–1024,

1967.

[7] K. Kosuge, et al., "The phase transition in VO₂", Journal of the Physical Society of Japan, 22, 551–557, 1967.

[8] V.W. Rudorff, et al., "Untersuchungen an ternären oxiden der übergangsmetalle die rutil phase (V_{1-x}Nb_x)O₂", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 334, 142–149, 1964.

[9] K.V. Krishna Rao, et al., "Thermal expansion of tetragonal phases of VO₂", Journal of the Physical Society of Japan, 23, 1380–1382, 1967.

[10] J.B. Goodenough, et al., "The two components of the crystallographic transition in VO₂", Journal of Solid State Chemistry, 3, 490–500, 1971.

[11] J.B. Macchesney and H.J. Guggenheim, "Growth and electrical properties of vanadium dioxide single crystals containing selected impurity ions", Journal of Physics Chemistry Solids, 30, 225–234, 1969.

[12] M. Nishikawa, et al, “Adjustment of thermal hysteresis in epitaxial VO₂ films by doping metal ions” , Journal of Ceramic Society of Japan, 119, 577–580, 2011.

[13] W. Bruckner, et al, “Influence of nonstoichiometry on the phase transitions in Ga–, Al–, and Fe–doped VO₂” , Physics State Solids, 42, 295–303, 1977.

[14] T.E. Phillips et al., “Electrical studies of reactively sputtered Fe–doped VO₂ thin films” , Material Research Bulletin, 22, 1113–1123, 1987.

[15] C. Tang, et al., “Local atomic and electronic arrangements in W_xV_{1–x}O₂” , Physical Review B, 31, 1000–1011, 1985.

[16] I.P. Parkin and T.D. Manning, “Intelligent thermochromic windows” , Journal of Chemical Education, 83, 393–400, 2006.

[17] A. Zylbersztein and N. Mott, “Metal–insulator transition in vanadium dioxide” , Physical Review B, 11, 4383–4395, 1975.

[18] J. Lappalainen, et al., “Microstructure dependent switching

properties of VO₂ thin films” , Sensors and Actuators A: Physical, 142, 250–255, 2008.

[19] R. Balu and P.V. Ashrit, “Near-zero IR transmission in the metal-insulator transition of VO₂ thin films” , Applied Physics Letters, 92, 021904.1–021904.3, 2008.

[20] M. Soltani, et al., “Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition” , Journal of Vacuum Science & Technology A, 24, 612–617, 2006.

[21] W. Burkhardt, et al., “Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films” , Thin Solid Films, 402, 226–231, 2002.

[22] H. Jerominek, et al., “Vanadium-Oxide Films for Optical Switching and Detection” , Optical Engineering, 32, 2092–2099, 1993.

[23] Y. Zhang, et al., “Hydrothermal synthesis of VO₂(A) nanobelts and their phase transition and optical switching properties” , Micro & Nano Letters, 6, 888–891, 2011.

- [24] L. Dai, et al., “Nanorod: Synthesis and phase transition behavior of undoped VO₂ with a strong nano size effect” , Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 712–715, 2011.
- [25] R. Binions, et al., “Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties” , Journal of Materials Chemistry, 17, 4652–4660, 2007.
- [26] M. Netsianda, et al., “The Displacive Phase Transition of Vanadium Dioxide and the Effect of Doping with Tungsten” . Chemistry of Materials, 20, No.5, 1764–1772, 2008.
- [27] L. Whittacker, et al, “Distinctive finite size effects on the phase diagram and metal–insulator transition of tungsten–doped vanadium oxide” , Journal of Materials Chemistry, 21, 5580–5592, 2011.
- [28] H. Suzuzki, et al., “Thermochromic VO₂–Nanocoated SiO₂ Nanopowder Fabricated by Chemical Solution Deposition” , Japanese Journal of Applied Physics, 46, Issue 12, 7737, 2007.

[29] S. Ji, et al., “Direct formation of single crystal VO₂(R) nanorods by one-step hydrothermal treatment” , Journal of Crystal Growth, 312, 282–286, 2010.

[30] R. Balu, et al., “Near-zero IR transmission in the metal–insulator transition of VO₂ thin films” , Applied Physics Letters, 92, 021904, 2009.

[31] J. Maeng, et al., Fabrication, structural and electrical characterization of VO₂ nanowires” , Materials Research Bulletin, 43, 1649–1656, 2008.

[32] J.M. Baik, et al., “Nanostructure–Dependent Metal–Insulator Transitions in Vanadium–Oxide Nanowires” , Journal of Physical Chemistry C, 112, No. 35, 2008.

[33] S. Choi, et al., “Synthesis of VO₂ Nanowire and Observation of the Metal–Insulator Transition”, Arxiv preprint cond–mat/0606793v1, 2006.

[34] S. Ji, et al., “Preparation of high performance pure single phase

VO₂ nanopowder by hydrothermally reducing the V₂O₅ gel” , Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 3520–3526, 2011.

[35] F. Sediri, et al., “Controlled hydrothermal synthesis of VO₂(B) nanobelts” , Materials Letters, 63, 15–18, 2009.

[36] S. Ji, et al., “Direct formation of single crystal VO₂(R) nanorods by one–step hydrothermal treatment”, Journal of Crystal Growth, 312, 282–286, 2010.

[37] M. Wei, et al., “A New Metastable Phase of Crystallized V₂O₄•0.25H₂O Nanowires: Synthesis and Electrochemical Measurements” , Advanced Materials, 17, 2964–2969, 2005.

[38] S.Y. Li, et al., "Nanothermochromics: Calculations for VO₂ nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation ", Journal of Applied Physics, 108, 063525, 2010.

[39] L. Whittacker, et al., “Depressed phase transition in solution–grown VO₂ nanostructures” , Journal of the American Chemical Society, 131, 8884–8894, 2009.

[40] C.N. Berglund, et al., “Electronic Properties of VO₂ near the Semiconductor–Metal Transition” , Physical Review Letters, 185, 1022–1033, 1969.

[41] D. Ruzmetov, et al., “X–ray Absorption Spectroscopy of Vanadium Dioxide Thin Films across the Phase Transition Boundary”, Physical Review B, 75, 195102, 2007.

[42] L. Whittaker, et al., “Microscopic and Nanoscale Perspective of the Metal–Insulator phase transitions of VO₂: Some new twists to an old tale”, Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 745–758, 2011.

[43] S. Zhang, et al., “Direct Correlation of Structural Domain Formation with the Metal Insulator Transition in a VO₂ Nanobeam”, Nano Letters, 9, 4527–4532, 2009.

[44] J.I. Sohn, et al., “Surface–Stress–Induced Mott Transition and Nature of Associated Spatial Phase Transition in Single Crystalline VO₂ Nanowires” , Nano Letters, 9, 3392–3397, 2009.

[45] M. Nishikawa, et al., "Photoassisted chemical solution deposition method for fabricating uniformly epitaxial VO₂ films", Applied Physics A, 100, 297–303, 2010.

[46] H. Liu, et al., "Novel Pulsed–Laser–Deposition—VO₂ Thin Films for Ultrafast Applications", Journal of Electronic Materials, 34, No.5, 2005.

[47] J.B. Kana, et al., "Thermochromic VO₂ thin films synthesized by rf–inverted cylindrical magnetron sputtering", Applied Surface Science, 254, 3959–3963, 2008.

[48] S. Lu, et al., "Preparation and optical properties of phase–change VO₂ thin films", Journal of Materials Science, 28, 2169–2177, 1993.

[49] T.D. Manning, et al., "APCVD of thermochromic vanadium dioxide thin films—solid solutions V₂–xMxO₂ (M = Mo, Nb) or composites VO₂:SnO₂", Journal of Materials Chemistry, 15, 4560–4566, 2005.

- [50] M.B. Sahana, et al., "Microstructure and properties of VO₂ thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate", *Journal of Materials Chemistry*, 12, 333–338, 2002.
- [51] F. Guinneton, et al., "Nanocrystalline vanadium dioxide: synthesis and mid-infrared properties" , *Optical Materials*, 15, 111–114, 2000.
- [52] E.U. Donev, et al., "Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering" , *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 11, 125002, 2009.
- [53] Z. Gui, et al., "New Metastable Phase of Needle-like Nanocrystalline VO₂ ·H₂O and Phase Transformation" , *Journal of Solid State Chemistry*, 157, 250–254, 2001.
- [54] J.B. Baxter, et al., "Conductivity of ZnO Nanowires, Nanoparticles, and Thin films using Time-Resolved terahertz spectroscopy" , *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 25229–25239, 2006.
- [55] Y. Zhang et al., "Facile hydrothermal synthesis of vanadium

oxides nanobelts by ethanol reduction of peroxovanadium complexes” ,
Ceramics International, S0272-8842(12)00517-2, 2012.

[56] J.M. Booth, et al., “Production of VO₂ M1 and M2 Nanoparticles and Composites and the Influence of the Substrate on the Structural Phase Transition” , ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 1899-1905, 2009.

[57] L. Kang, et al., “Nanoporous Thermochromic VO₂ films with Low optical constants, Enhanced Luminous transmittance and Thermochromic properties” , ACS Applied Materials & Interfaces, 3, 135-138, 2011.

[58] L.T. Kang, et al., “Effects of Annealing Parameters on Optical Properties of Thermochromic VO₂ Films Prepared in Aqueous Solution” , Journal of Physical Chemistry C, 114, 1901-1911, 2011.

[59] L. Whittacker, et al., “A VO-seeded approach for the growth of star-shaped VO₂ and V₂O₅ nanocrystals: facile synthesis, structural characterization, and elucidation of electronic structure” , CrystEngCommunity, 13, 5328, 2011.

[60] L. Whittacker, et al., "VO₂ nanosheets exhibiting a well-defined metal-insulator phase transition" , Journal of Materials Chemistry, 19, 2968–2974, 2009.

[61] R. Binions et al., "Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties" , Journal of Materials Chemistry, 17, 4652–4660, 2007.

[62] H. Kakiuchida, et al., "Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer", Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 1279–1284, 2008.

[63] Y. Gao, et al., "Enhanced chemical stability of VO₂ nanoparticles by the formation of SiO₂/VO₂ core/shell structures and the application to transparent and flexible VO₂-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control", Energy & Environmental Science Articles, 5, 6104, 2012.

[64] M. Tanaka, et al., "Finite size effects in submicron barium titanate particles" , Ferroelectric Letters, 24, 13–23, 1998.

- [65] K. Ishikawa, et al., "Size effect on the phase transition in PbTiO₃ fine particles", Japanese Journal of Applied Physics, 35, 5196–5198, 1996.
- [66] L. He, et al., "Finite size effect on Néel temperature with Co₃O₄ nanoparticles", Journal of Applied Physics, 102, 103911, 2007.
- [67] F. Guinneton, et al., "Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, 1229–1238, 2001.
- [68] S. Yamamoto, et al., "Preparation of Monodisperse and spherical Rutile VO₂ Fine Particles", Chemistry of Materials, 21, 198–200, 2009.
- [69] J. Wu, et al., "Strain-Induced Self Organization of Metal-Insulator Domains in Single-Crystalline VO₂ Nanobeams", Nano Letters, 6, No.10, 2313–2317, 2006.